

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**

**Departamento de Petrología y Geoquímica**



**SEDIMENTOLOGÍA, SILICIFICACIONES Y OTROS  
PROCESOS DIAGENÉTICOS EN LAS UNIDADES  
INTERMEDIA Y SUPERIOR DEL MIOCENO DE LA  
CUENCA DE MADRID (ZONAS NE, NW Y W)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**José Luis Pérez Jiménez**

Bajo la dirección de las doctoras  
M<sup>a</sup> Angeles Bustillo Revuelta  
Ana María Alonso Zarza

**Madrid, 2011**

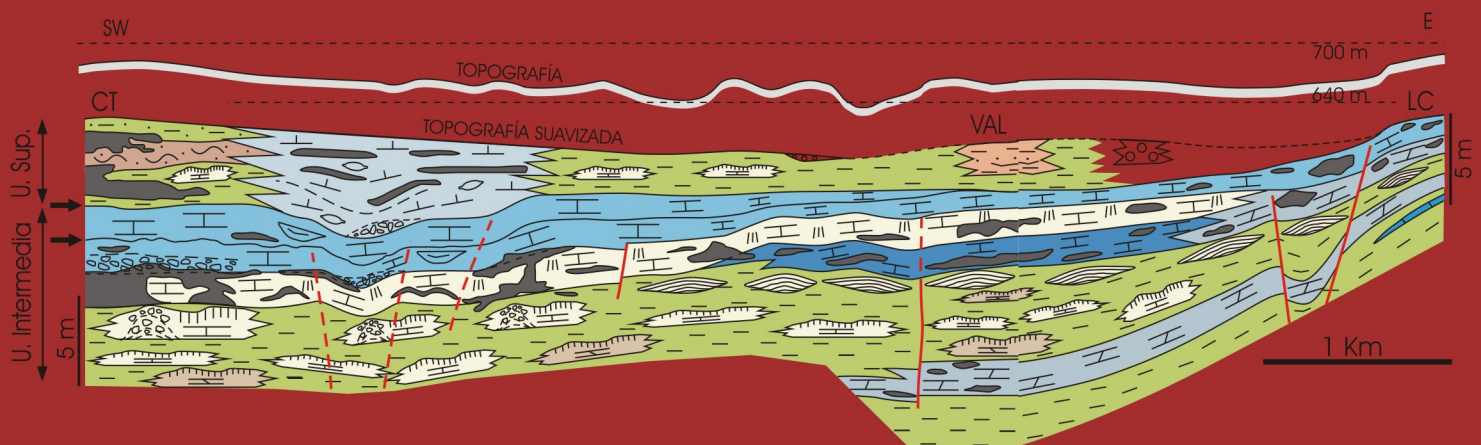
**ISBN: 978-84-694-9538-4**

**©José Luis Pérez Jiménez, 2010**

# SEDIMENTOLOGÍA, SILICIFICACIONES Y OTROS PROCESOS DIAGENÉTICOS EN LAS UNIDADES INTERMEDIA Y SUPERIOR DEL MIOCENO DE LA CUENCA DE MADRID (ZONAS NE, NW Y W)

JOSÉ LUIS PÉREZ JIMÉNEZ

TESIS DOCTORAL





SEDIMENTOLOGÍA, SILICIFICACIONES Y  
OTROS PROCESOS DIAGENÉTICOS EN LAS  
UNIDADES INTERMEDIA Y SUPERIOR DEL  
MIOCENO DE LA CUENCA DE MADRID  
(ZONAS NE, NW Y W)

*JOSÉ LUIS PÉREZ JIMÉNEZ*

TESIS DOCTORAL

Febrero 2010



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS  
*DPTO. PETROLOGÍA Y GEOQUÍMICA*



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS  
MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES  
*DPTO. GEOLOGÍA*



# SEDIMENTOLOGÍA, SILICIFICACIONES Y OTROS PROCESOS DIAGENÉTICOS EN LAS UNIDADES INTERMEDIA Y SUPERIOR DEL MIOCENO DE LA CUENCA DE MADRID (ZONAS NE, NW Y W)

*JOSÉ LUIS PÉREZ JIMÉNEZ*

TESIS DOCTORAL

Octubre 2009

Dirección:

M<sup>a</sup> ÁNGELES BUSTILLO  
REVUELTA

Departamento de Geología  
Museo Nacional de Ciencias  
Naturales  
CSIC

ANA MARÍA ALONSO  
ZARZA

Dpto. Petrología y Geoquímica  
Facultad de Ciencias Geológicas  
UCM





A mi madre y mis hermanos.

A Chiara.



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar he de dar las gracias a mis dos directoras. Si esta tesis ha llegado a buen puerto es gracias a ellas. Tanto por su dirección científica como por su apoyo personal. Durante la realización de la tesis he aprendido importantes lecciones que me serán de gran utilidad en mi vida profesional y personal.

Ha sido muy importante para la realización de esta tesis contar con ayuda para la obtención de los resultados y la elaboración de ideas. Debo una profunda gratitud a Manuel y Jose Manuel en la preparación de láminas delgadas, con los problemas que supone la gran dureza del sílex. A Rafa, por su habilidad para encontrar los minerales que yo andaba buscando (y los que no) en la difracción de R-X. A Marián, por su maestría y paciencia en la preparación de láminas delgadas de rocas blandas. A Clemente Recio y a su equipo, en especial a Félix, por la realización de los estudios de isótopos estables. A Alexander Nemchin, por las dataciones de ópalo. A Angelines por su trabajo en el laboratorio de sedimentología. Quiero agradecer también su ayuda a Pablo Silva por sus ideas y consejos, a María José López por los estudios de diatomeas, a Caroline Strömbreg por los estudios de fitolitos y a Pablo Peláez por su ayuda y los estudios de micromamíferos.

Ha sido fundamental contar con el apoyo personal y económico de los arqueólogos Pedro Díaz del Río y Susana Consuegra. Además ha sido un placer poder trabajar en el yacimiento neolítico de Casa Montero con ellos y con su equipo.

Durante las estancias en el extranjero he adquirido nuevos y valiosos puntos de vista y he conocido a personas estupendas. En Adelaida, Australia del Sur, quiero agradecer toda la atención y apoyo que recibí de manera desinteresada de John Keeling y Malcolm Sheard del departamento de *Mineral Resources* de PIRSA. También quiero agradecer su atención a Steven Halley de la Universidad de Adelaida, así como a Anna Petts y Karen Hulme, y por supuesto a John Webb de *La Trobe University*. En Suecia, en la Universidad de Upsala fue muy enriquecedor profesional y personalmente trabajar bajo la supervisión de Sadoon Morad. Allí tuve la suerte de contar con la compañía de Zurab Chemia y Juan Diego Martín.

Es sin duda de agradecer la amistad y compañía durante los años de carrera, y también durante los de tesis, en los que recibí ideas y consejos, de Jose Antino Álvarez y David Didier y también de Iñaki, Illán, Sere, Nacho, Mairena... Fue también un gran apoyo Mariana Carriquiry.

Tienen un lugar especial en estos agradecimientos mis compañeros del Museo. Ellos son Ana Caveró, Alexandre Ribó, Soledad Cuezva, Jenni, Javier Lario, Nieves Sánchez, Sergio Sánchez y Marta Tárraga. A los permanentes pero no habituales como Teresa Bardají y a los habituales pero no permanentes como Luis de Luque. Y también a Pablo Amado, Javier Ruíz, Javier Carmona y Alba.

Mi familia ha sido una parte esencial, por su amor, apoyo y ánimo. Y también Kathleen Heil.

A todos vosotros, gracias.

Esta tesis ha sido realizada durante el disfrute de la beca de Formación de Personal Investigador (FPI) con referencia BES-2003-1573 e incluida en el proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia con referencia BTE2002-04017-C02-01. También ha sido financiada por los proyectos: CGL-2005-05953-C02-01; CGL-2005-05953-C02-02; CGL 2008-05584-CO2-01/BTE; CGL 2008-05584-CO2-02; 06/HSE/0427/2004; CCG07-UCM/AMB-2299 y UCM-CAM: 910404.







# ÍNDICE

<b>ABSTRACT.....</b>	<b>1</b>
- Introduction and objectives .....	1
- Methodology .....	1
- Regional geology.....	1
- Geographic and stratigraphic location of lithological logs .....	2
- Petrology, sedimentology and palaeogeography .....	2
- Diagenetic processes .....	5
- Geochemistry .....	7
- Conclusions .....	9
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>19</b>
3.1. Trabajo de campo.....	19
3.2. Trabajo de laboratorio.....	19
3.2.1. Láminas delgadas .....	19
3.2.2. Estudios de la fracción de ópalo biogénico .....	20
3.2.3. Estudios de DRX .....	20
3.2.3.1. Fracción total .....	20
Índices de cristalinidad.....	20
3.2.3.2. Fracción < 2 µm .....	21
3.2.4. Estudios de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	21
3.2.5. Estudios de microsonda electrónica .....	22
3.2.6. Geoquímica elemental en roca total.....	22
3.2.6.1. Estudios de δ 18O en cuarzos de sílex.....	22
3.2.6.2. Estudios de isótopos estables de carbono y oxígeno en carbonatos.....	23
3.2.7. Datación de ópalos con uranio mediante S.H.R.I.M.P. ....	23
3.3. Trabajo de gabinete .....	23
<b>4. GEOLOGÍA DEL MIOCENO DE LA CUENCA DE MADRID .....</b>	<b>25</b>
4.1. Formación.....	25
4.2. Relleno.....	26
4.2. Sedimentos miocenos .....	27
4.2.1. Unidad Inferior .....	27
4.2.2. Unidad Intermedia .....	28
4.2.3. Unidad Superior .....	29
4.3. Rocas de la sílice en el Mioceno de la Cuenca de Madrid .....	30
<b>5. SÍLICE Y ROCAS DE LA SÍLICE EN AMBIENTE CONTINENTAL.....</b>	<b>33</b>
5.1. Introducción.....	33
5.2. Físico-química de la sílice .....	34
5.2.1. Solubilidad .....	34
5.2.1.1. Efecto del pH.....	35
5.2.1.2. Efecto de otras sustancias en disolución.....	36
5.2.1.3. Efecto del tamaño de partícula .....	38
5.2.1.4. Efecto de la temperatura .....	38
5.2.1.5. Efecto de la presión .....	38

5.2.2. Polimerización .....	38
5.2.2.1. Tasa de polimerización .....	40
5.2.2.2. Polimerización y condensación .....	41
5.2.2.3. Tamaño y forma de partícula .....	43
5.2.3. Nucleación .....	43
5.2.4. Difusión iónica .....	43
5.2.5. Adsorción .....	44
5.2.6. Neoformación de silicatos .....	44
5.3. Mineralogía .....	44
5.4. Textura de las rocas de la sílice .....	49
5.5. Controles en la formación de rocas de la sílice .....	50
5.5.1. Química de las aguas y mineralogía .....	50
5.5.2. Influencia biológica .....	50
5.5.3. Roca caja .....	52
5.5.4. Topografía .....	52
5.5.5. Clima .....	53
5.5.6. Tiempo .....	53
5.6. Fuentes de la sílice .....	54
5.7. Formación de rocas de la sílice .....	55
5.7.1. Rocas de la sílice biogénicas .....	55
5.7.2. Rocas de la sílice inorgánicas .....	55
5.7.2.1. Rocas de la sílice diagenéticas .....	55
Singénesis .....	56
Eogénesis o diagénesis temprana y diagénesis meteórica .....	57
<i>Silcretas vadosas</i> .....	57
<i>Silcretas freáticas</i> .....	58
<i>Silcretas vadoso-freáticas</i> .....	60
<i>Silcretas formadas en ambiente fluvial-aluvial</i> .....	60
<i>Silcretas formadas en ambiente lacustre</i> .....	61
<i>Silcretas de perfiles meteorizados</i> .....	62
Mesogénesis o diagénesis por enterramiento .....	63
Envejecimiento .....	64
5.7.2.2. Rocas de la sílice relacionadas con surgencias .....	66
6. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA Y ESTRATIGRÁFICA, ESTRUCTURAS DE DEFORMACIÓN Y SECCIONES LITOLÓGICAS .....	69
6.1. Localización geográfica y estratigráfica de las secciones .....	69
6.2. Consideraciones previas .....	72
6.2.1. Estratigrafía de la Zona Noreste .....	72
6.2.2. Estructuras de deformación .....	74
6.2.2.1. Zona Noroeste .....	74
6.2.2.2. Zona Oeste .....	77
6.3. Descripción de las secciones .....	79
6.3.1. Zona Noreste .....	79
6.3.1.1. Unidad detrítica I (primera secuencia de la Unidad Intermedia) .....	79
Sección de Los Yesares .....	79
<i>Columna Los Yesares Oeste</i> .....	80
<i>Columna Los Yesares Este</i> .....	81
6.3.1.2. Unidad mixta I (primera secuencia de la Unidad Intermedia) .....	82
Sección de Brihuega .....	82
<i>Columna Brihuega Oeste</i> .....	82



<i>Columna Brihuega Este</i> .....	84
Sección de Palazuelos .....	84
<i>Columna Palazuelos Oeste</i> .....	86
<i>Columna Palazuelos Este</i> .....	87
6.3.1.3. Unidades mixta II y carbonática superior (segunda secuencia de la Unidad Intermedia) .....	87
Sección de Jadraque .....	87
<i>Columna Jadraque Este</i> .....	87
<i>Columna Jadraque Oeste</i> .....	88
Sección de Muduex .....	89
<i>Columna Muduex general</i> .....	89
<i>Columna Muduex Sur</i> .....	89
<i>Detalle del tramo silicificado de la columna Muduex Sur</i> .....	89
<i>Columna Muduex Este</i> .....	91
<b>6.3.2. Zona Noroeste</b> .....	<b>91</b>
6.3.2.1. Primera secuencia de la Unidad Intermedia .....	91
Sección Casa Montero .....	91
<i>Columna Casa Montero Este</i> .....	91
<i>Columna Casa Montero Norte</i> .....	93
<i>Columna Casa Montero Sur</i> .....	93
Sección del cruce de las autopistas M50 y R3 .....	93
<i>Columna general del cruce M50-R3</i> .....	95
<i>Columna de detalle M50 Este</i> .....	96
<i>Columna de detalle M50 Oeste</i> .....	98
Sección de la Urbanización los Berrocales .....	98
<i>Columna Urbanización los Berrocales</i> .....	99
Sección de Cerro de la Mesa .....	99
Sección de Casa Blanca .....	99
<i>Columna Casa Blanca</i> .....	100
Sección de la M40 .....	100
<i>Columna M40</i> .....	100
<b>6.3.3. Zona Oeste</b> .....	<b>101</b>
6.3.3.1. Segunda secuencia de la Unidad Intermedia y base de la Unidad Superior .....	101
Sección del Cerro de los Batallones (Sector de Batallones) .....	101
<i>Columna Cerro de los Batallones</i> .....	101
<i>Columna Mina Velasco</i> .....	103
<i>Columna Valdeinfierno</i> .....	105
<i>Columna Las Campanillas</i> .....	105
<i>Columna de los túneles este y oeste del AVE</i> .....	107
Sección de Esquivias-Malcovadeso (Sector de Esquivias) .....	108
<i>Columna Cerro Taragudo</i> .....	108
<i>Columna Boca de la Zorra</i> .....	110
<i>Columna La Lastra</i> .....	111
<i>Columna La Torralba</i> .....	111
<i>Columna Malcovadeso</i> .....	113
<i>Columna La Cara Este</i> .....	114
<i>Columna La Cara Norte</i> .....	115
<i>Columna La Cara Sur</i> .....	115
6.3.3.2. Plio-cuaternario .....	116
<b>7. PETROLOGÍA Y SEDIMENTOLOGÍA</b> .....	<b>117</b>
<b>7.1. Zona Noreste</b> .....	<b>117</b>
7.1.1. Asociación de facies I: Ambiente palustre carbonático con sepiolita .....	117
7.1.1.1. Facies .....	117
Calizas micríticas .....	117
Dolomicritas .....	119
Dolomicritas sepiolíticas .....	121

Carbonatos sepiolíticos marmorizados .....	122
Margas .....	122
Lutitas sepiolíticas .....	122
Lutitas esmectíticas .....	126
7.1.1.2. Secuencias sedimentarias .....	124
Secuencias I-1 .....	124
Secuencias I-2 .....	127
<b>7.1.2. Asociación de facies II: Ambiente palustre evaporítico .....</b>	<b>129</b>
7.1.2.1. Facies .....	129
Yesos bioturbados .....	129
Micritas y dolomicritas yesíferas .....	129
7.1.2.2. Secuencia sedimentaria .....	130
Secuencia II .....	130
<b>7.1.3. Modelo sedimentario .....</b>	<b>131</b>
<b>7.2. Zona Noroeste .....</b>	<b>133</b>
<b>7.2.1. Asociación de facies III: Ambiente lacustre somero .....</b>	<b>133</b>
7.2.1.1. Facies .....	133
Lutitas laminadas .....	133
Lutitas masivas .....	134
Bancos tabulares de calizas .....	135
7.2.1.2. Secuencias sedimentarias .....	135
Secuencia III-1 .....	135
Secuencia III-2 .....	137
<b>7.2.2. Asociación de facies IV: Ambiente de margen lacustre .....</b>	<b>137</b>
7.2.2.1. Facies .....	137
Arenas formadas por agregados de lutitas (lutitas en agregados) .....	137
Niveles detríticos de ópalo-A .....	139
Dolomicritas .....	140
7.2.2.2. Secuencias sedimentarias .....	143
Secuencia IV-1 .....	143
Secuencia IV-2 .....	144
Secuencia IV-3 .....	145
<b>7.2.3. Modelo sedimentario .....</b>	<b>145</b>
<b>7.3. Zona Oeste .....</b>	<b>147</b>
<b>7.3.1. Asociación de facies V: Ambientes palustre sepiolítico/llanura lutítica con calcretas .....</b>	<b>147</b>
7.3.1.1. Facies .....	147
Lutitas sepiolíticas .....	147
Lutitas esmectíticas .....	150
Carbonatos con mallas de raíces .....	151
Carbonatos nodulares .....	153
Montículos de calizas brechoides .....	155
Montículos de calizas tableadas .....	157
7.3.1.2. Secuencias sedimentarias .....	157
Secuencia V-1 .....	157
Secuencia V-2 .....	161
Secuencia V-3 .....	162
Secuencia V-4 .....	164
Secuencia V-5 .....	165
<b>7.3.2. Asociación de facies VI: Ambientes palustre y lacustre con rasgos kársticos .....</b>	<b>166</b>
7.3.2.1. Facies .....	166
Lutitas esmectíticas con láminas de arena .....	166
Lutitas sepiolíticas laminadas .....	166
Calizas intraclásticas con canales y techo irregular .....	166
Biomicritas brechoides con caráceas .....	168

Conglomerados calcáreos.....	168
Calizas micríticas con diatomeas y estructuras de colapso.....	169
Dolomicritas con sepiolita .....	169
Dolomicritas masivas karstificadas.....	169
7.3.2.2. Secuencias sedimentarias .....	170
Secuencias VI-1.....	170
Secuencia VI-2.....	171
<b>7.3.3. Asociación de facies VII: Ambiente fluvial .....</b>	<b>172</b>
7.3.3.1. Facies.....	172
Lutitas arenosas.....	172
Gravas.....	172
7.3.3.2. Secuencia sedimentaria .....	172
Secuencia VII .....	172
<b>7.3.4. Asociación de facies VIII: Charcas diatomíticas .....</b>	<b>173</b>
7.3.4.1. Facies.....	173
Margas brechoides .....	173
Calizas diatomíticas y con opérculos de gasterópodos.....	174
7.3.4.2. Secuencia sedimentaria .....	174
Secuencia VIII.....	174
<b>7.3.5. Asociación de facies IX: rellenos de cavidades de colapso.....</b>	<b>175</b>
7.3.5.1. Facies.....	175
Cuñas de conglomerados carbonáticos .....	175
Calizas lutíticas masivas con diatomeas y macrovertebrados .....	176
Calizas tableadas .....	177
7.3.5.2. Secuencia sedimentaria .....	177
Secuencia IX.....	177
<b>7.3.6. Modelo sedimentario .....</b>	<b>177</b>
<b>8. GEOQUÍMICA.....</b>	<b>185</b>
<b>8.1. Estudios de isótopos estables.....</b>	<b>185</b>
<b>8.1.1. Análisis de <math>\delta^{18}\text{O}</math> en cuarzos .....</b>	<b>185</b>
8.1.1.1. Resultados.....	186
8.1.1.2. Interpretación y discusión .....	187
Zona NE.....	188
Zona NW .....	190
8.1.1.3. Análisis detallados por abrasión láser de prismas de roca.....	191
Resultados .....	191
Interpretación y discusión.....	194
<b>8.1.2. Análisis de <math>\delta^{18}\text{O}</math> y <math>\delta^{13}\text{C}</math> en carbonatos .....</b>	<b>195</b>
8.1.2.1. Análisis isotópicos .....	195
Resultados .....	195
Zona NE.....	197
Zona NW.....	198
Zona W.....	199
Interpretación y discusión.....	201
Zona NE.....	202
Zona NW.....	203
Zona W.....	203
<b>8.2. Dataciones absolutas de ópalos con uranio mediante S.H.R.I.M.P.....</b>	<b>206</b>
<b>8.2.1. Resultados .....</b>	<b>206</b>
8.2.1.1. Datos estratigráficos de las muestras .....	207
8.2.1.2. Datos obtenidos mediante los análisis de SHRIMP .....	207
<b>8.2.2. Interpretación y discusión.....</b>	<b>208</b>
<b>9. PROCESOS DIAGENÉTICOS .....</b>	<b>209</b>

<b>9.1. Silicificación .....</b>	<b>209</b>
<b>9.1.1. Descripción de facies e interpretación.....</b>	<b>209</b>
9.1.1.1. Silicificación de carbonatos .....	209
Facies .....	209
<i>Rocas de ópalo CT.....</i>	<i>209</i>
<i>Sílex y sílex opalinos.....</i>	<i>211</i>
Interpretación.....	218
9.1.1.2. Silicificación de lutitas .....	222
Facies .....	222
<i>Nódulos y niveles de ópalo A.....</i>	<i>223</i>
<i>Rocas de ópalo CT.....</i>	<i>224</i>
<i>Sílex y sílex opalinos.....</i>	<i>228</i>
Interpretación.....	229
9.1.1.3. Silicificación de sulfatos .....	232
Facies .....	232
<i>Nódulos de sílex.....</i>	<i>232</i>
Interpretación.....	233
9.1.1.4. Silicificación de diatomitas .....	235
Facies .....	235
<i>Niveles de ópalo CT.....</i>	<i>235</i>
Interpretación.....	235
<b>9.1.2. Discusión sobre los procesos de silicificación .....</b>	<b>236</b>
9.1.2.1. Silcretas vadosas y freáticas .....	236
9.1.2.2. Origen de la sílice .....	236
<b>9.2. Otros procesos diagenéticos .....</b>	<b>238</b>
<b>9.2.1. Autigénesis de sulfatos.....</b>	<b>238</b>
9.2.1.1. Lentículas de yeso .....	238
9.2.1.2. Prismas de celestina.....	239
<b>9.2.2. Autigénesis de arcillas .....</b>	<b>239</b>
9.2.2.1. Esmeclitas magnesianas.....	239
9.2.2.2. Asociación sepiolita-paligorskita-esmeclita.....	241
<b>9.2.3. Alteración de tectosilicatos.....</b>	<b>242</b>
9.2.3.1. Granos de cuarzo y feldespatos corroídos .....	242
<b>9.2.4. Autigénesis de zeolitas.....</b>	<b>242</b>
9.2.4.1. Prismas de zeolitas .....	242
<b>9.2.5. Cementación de calcita.....</b>	<b>243</b>
9.2.5.1. Cementos de calcita esparítica .....	243
9.2.5.2. Pseudomorfos calcíticos de cristales de yeso y celestina.....	245
<b>9.2.6. Cementación de estroncianita.....</b>	<b>245</b>
9.2.6.1. Cementos de estroncianita prismático-radiada.....	245
<b>9.2.7. Calcitización.....</b>	<b>246</b>
9.2.7.1. Dedolomías.....	246
9.2.7.2. Mosaicos de calcita en yesos .....	247
9.2.7.3. Calcitas fibroso-radiadas .....	248
<b>9.2.8. Dolomitización.....</b>	<b>249</b>
9.2.8.1. Dolomicritas lacustres.....	249
9.2.8.2. Dolomicritas en dolocretas.....	250
9.2.8.3. Cristales redondeados de dolomicrita rómbica.....	250
<b>9.2.9. Disolución de calcita.....</b>	<b>251</b>
9.2.9.1. Calcitas corroídas .....	251
<b>9.2.10. Karstificación y formación de espeleotemas.....</b>	<b>251</b>
9.2.10.1. Calizas y dolomías con rasgos exokársticos .....	251



9.2.10.2. Brechas calcáreas .....	252
9.2.10.3. Placas de calcita o floe calcite .....	253
<b>9.3. Secuencias diagenéticas en los distintos ambientes sedimentarios.....</b>	<b>255</b>
9.3.1. Ambiente palustre-lacustre somero .....	255
9.3.2. Ambiente de llanura lutítica.....	256
9.3.3. Ambiente fluvial .....	257
<b>10. CONCLUSIONES .....</b>	<b>259</b>
10.1. Litoestratigrafía.....	259
10.2. Sedimentología, subsidencias sinsedimentarias y paleogeografía .....	259
10.2.1. Comparación de las tres zonas de estudio.....	262
10.3. Diagénesis en los distintos ambientes sedimentarios.....	262
10.3.1. Comparación diagenética de las tres zonas de estudio .....	263
10.4. Las silcretas.....	263
10.4.1. Origen de la sílice .....	263
10.4.2. Formación.....	264
10.4.3. Envejecimiento .....	265
10.4.4. Consideraciones finales .....	266
<b>10. CONCLUSIONS (ENGLISH VERSION).....</b>	<b>269</b>
10.1. Lithostratigraphy .....	269
10.2. Sedimentology, synsedimentary subsidences and palaeogeography.....	269
10.2.1. Comparison of the three studied zones .....	272
10.3. Diagenesis in the different sedimentary environments.....	272
10.3.1. Diagenetic comparison of the three studied zones .....	273
10.4. The silcretes.....	273
10.4.1. Silica origin .....	273
10.4.2. Formation.....	273
10.4.3. Ageing.....	274
10.4.4. Final considerations .....	275
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>277</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>309</b>
<b>ANEXO II .....</b>	<b>323</b>
<b>ANEXO III.....</b>	<b>329</b>



# ABSTRACT

## **Introduction and objectives**

Diagenetic silica rocks in the Madrid Basin are widely present. They exhibit many petrological characteristics and formation mechanisms, and are linked to different near surface sedimentary settings. These features made the Madrid Basin a privileged setting to raise how, and under which circumstances silica rocks are preferentially formed. The study of silicification processes together with their sedimentary and diagenetic framework may be of great utility to infer palaeogeographical and climatic conditions.

The main objective of this work is the study of the formation of silica rocks and their host rocks, as well as other edaphic and diagenetic processes related to surficial silicification. This will be done mainly in the Intermediate Unit, but also in the Upper Unit of the Miocene. This study will be accomplished through sedimentological, lithostratigraphic and other detailed analyses. Specifically it will attempt to increase the knowledge on the palaeoenvironmental and diagenetic conditions under which silicifications occurs in continental settings. This will also contribute to improve the knowledge on basin evolution.

## **Methodology**

Three zones of the Madrid Basin (NE, NW and W) have been selected on the basis of the presence of varied types of silica rocks and the near-surface environments, which are located in different parts of the basin.

Field work consisted of the recording of lithological logs, the establishment of facies association, and systematic and specific sampling (accounting for a total of 450 hand-samples collected). Laboratory analyses included several mineralogical, petrological and geochemical techniques. One of the most frequent techniques adopted, was thin-sections preparation and its optical microscopy study. Circa 260 thin sections of hard and soft rock samples were prepared and studied. A low viscosity epoxy resin was used for soft rock samples such as mudstones or carbonates.

Another typical technique used was mineralogical analysis of bulk rock powder via X-Ray diffraction, with specific identification of clay minerals ( $< 2 \mu\text{m}$  fraction). In total, circa 480 analyses were carried out. Clay analyses were performed on oriented aggregates dried in open air, solvated with ethylene glycol or heated to  $550^\circ \text{C}$  during a four hour period. Other important studies carried out were high vacuum and environmental scanning electron microscopy (including EDS), and elemental geochemistry analysis of oxygen stable isotopes in quartz specimens, and carbon and oxygen stable isotopes in carbonates. More restricted analyses were: electron microprobe and opal dating using a sensitive high resolution ion microprobe (SHRIMP). Finally, scarce biogenic silica bearing sediments were analysed via a process of biogenic opal fraction separation and identification.

## **Regional geology**

The Madrid Basin is an endorheic intracratonic basin with Neogene and Paleogene sedimentary infills. Within the Neogene deposits three different Miocene units are defined:

Lower, Middle and Upper. The Lower Unit sedimentation lasted from the Agenian to the Lower Aragonian periods, being represented by three different sedimentary settings: fluvial fans and systems; mud flats with calcretes; and a shallow, evaporitic lacustrine setting in the central realm of the basin. A paleokarst develops in these evaporites indicating the unit top. The Intermediate Unit ranges from the Lower Aragonian to the Upper Vallesian period, including alluvial and fluvial deposits. A particular feature of this unit is the common presence of palustrine carbonates and carbonate crusts (calcretes and dolocretes). It has been divided into two depositional sequences: first and second. The top of the unit is indicated by a paleokarst, developed on shallow lacustrine carbonates. The Upper Unit of the Miocene extends from the Upper Vallesian period to the top of the Turolian period. It corresponds to the end of endorheic conditions, with a lower part formed by fluvial sediments and an upper one formed by a fresh water fluvio-lacustrine system.

### **Geographic and stratigraphic location of lithological logs**

The three studied zones are located in different parts of the Madrid Basin as follows: (1) The North-Eastern zone (NE Zone) including the villages of Brihuega and Jadraque; (2) The North-Western zone (NW Zone) located to the east of Madrid city centre and (3) the Western zone (W Zone) sited close to the villages of Torrejón de la Calzada and Esquivias (Fig. 6.1).

The sedimentary logs studied in the NE Zone represent: the middle (Los Yesares section) and upper part (Brihuega and Palazuelos) of the first sequence of the Intermediate Unit and also the upper part of the Intermediate Unit (Jadraque and Muduex sections).

In the NW Zone most of the first sequence of the Intermediate Unit has been recorded and locally also the top of the Lower Unit. The studied sections were labelled as: Casa Montero, M50-R3, Urbanización los Berrocales, Casa Blanca, Cerro de la Mesa and M40.

The W Zone includes sediments from most of the Intermediate Unit, and locally sediments from the Upper Unit of the Miocene. In this W Zone the number of logs recorded (fifteen) is higher and in general they are shorter than in the other two zones because the lithologies change frequently. They have been settled in two sectors: Cerro Batallones and Esquivias.

### **Petrology, sedimentology and palaeogeography**

Sedimentological studies were carried out through field works and petrological analysis of several facies associations, which are mainly composed of carbonates, mudstones and local gypsums.

In the **NE Zone** two main sedimentary settings have been identified: carbonate and evaporitic palustrine. The former include pond micrites and dolomicrites developed over mudflat dioctahedral smectites. Carbonates record fluctuating water tables (desiccation cracks, brecciation, pseudomicrokarst, etc.). Micrites may include high proportions of bioclasts developed during diluted fresh water conditions. Dolomicrites formed in periods with a higher Mg/Ca ratio. The presence of gypsum lens pseudomorphs in the carbonates

indicates relatively high evaporative conditions. Mudflat smectites have detrital origin and developed not very mature (carbonate) paleosols.

The palustrine carbonate settings also interfinger with trioctahedral smectite mudflats and palustrine environments with sepiolitic carbonates and sepiolitic mudstones. Trioctahedral smectites have an authigenic origin. Sepiolitic carbonates are micrites or dolomicrites and could include channel intramicrites or intradolomicrites. They could also show marmorization. The sepiolitic mudstones suggest a chemical precipitation in alkaline water bodies with high magnesium and silica content.

The palustrine evaporitic setting includes lenticular gypsum and dolomicrite beds. Gypsum formed by precipitation at the bottom of highly evaporative ponds (salt pans) that had frequent desiccation periods, and shows pervasive bioturbation of chironomids. The dolomicrites have high proportions of lenticular gypsum and correspond to saline mudflats.

Both carbonate and evaporitic palustrine settings are related to the margins of a wide shallow lacustrine system, whose central parts are located in more distal areas of the basin. The predominant climate in this context was warm semi-arid and with marked seasonality.

The evaporitic palustrine setting, earlier than the carbonate palustrine settings studied here, are located in the middle part of the first sequence of the Intermediate Unit. The existence and location of aforementioned gypsiferous ponds may be explained as a result of the presence of areas with relatively low water supply between major alluvial fans, and/or water inputs coming from catchment areas with evaporitic formations. Palustrine carbonate environments constitute the top of the first and second sequences of the Intermediate Unit.

The top of the first sequence of the Intermediate Unit records a general expansion of the palustrine system, the decrease of salinity/alkalinity and a concomitant increase of exposure periods and soil development due to the shallowing of the palustrine system. Nevertheless, there are relatively more isolated areas (Palazuelos section), with small channels including the formation of alkaline sepiolitic ponds between them.

The top of the Intermediate Unit is characterized by the maximum extension of the shallow lacustrine system of distal areas. This lacustrine expansion is recorded in two sections (Jadraque and Muduex), which represent a carbonate-magnesian palustrine system on the fringes of the lake. The palustrine system records a change towards fresher waters (with a smaller presence of magnesium) and more frequent subaerial exposure periods and soil development. In this context there are also variations and the Jadraque section includes channels exhibiting less evaporitic conditions, probably explained by the proximity of a major fluvial system.

In the **NW Zone** two sedimentary settings have been recognized: shallow lacustrine and lacustrine margin with mudflats. The first one includes carbonates, interbedded with green, laminated smectites that are mainly dioctahedral. These smectites are considered as detrital inputs in the lake coming from adjacent distal alluvial fans. Their green colour indicates reducing conditions. Carbonates probably formed by precipitation from slightly alkaline water bodies, or shallow lake margin areas, suffering periodic desiccation and having little detrital inputs. Towards the top of the sedimentary sequences these facies change to

massive green di- and trioctahedral smectites, with root bioturbation and clay aggregates indicative of vertisol development.

At some points, the sedimentary sequence shows very dark laminated limestones, mainly composed of trioctahedral smectites, and with high amounts of vegetal debris and mammal bones, recording possible swamps or peat bogs.

The lacustrine margin includes mudstones formed mainly by clay aggregates of edaphic origin, and most probably accumulated by sheet floods. These mudstones include pedogenic carbonate nodules and irregular bodies. They also include round, spiked palm phytoliths. In these mudflats, carbonate ponds formed and suffered frequent desiccations and advanced pseudomicrokarst development (generating beds with corroded morphologies). Some sections are composed of irregular beds of mudstones formed by aggregates, and have high angle, normal faults. These faults, together with observed folds and slumps, have been interpreted as produced by synsedimentary local subsidence. They might have originated via halokinetic processes of dissolution of the underlying Lower Unit gypsum, as those recorded in other areas of the Madrid Basin. Most probably the pedogenic mudstone aggregates accumulated mechanically in these depressions. The presence and location of swamps/peat bogs and carbonate ponds may also have been caused by these processes.

The studied sections represent most of the first sequence of the Intermediate Unit and record an overall evolution, from mainly shallow lacustrine to mudflat environments. It is in the upper part of the sequence where local subsidence is more intense. Palaeogeographically, the lesser presence of carbonates, together with slumps and more intense folding, in one particular area (M50-R3 section) may favour higher detrital inputs due to more intense local subsidence. In general, the chemistry of the shallow lacustrine system and mudflats was alkaline, as the mineralogy and fossil scarcity indicates.

In the **W Zone** five different sedimentary settings have been identified: sepiolitic palustrine grading to smectitic mudflat, both with calcretes; palustrine/lacustrine with karstic features; fluvial; diatomitic ponds; and infills of collapse cavities.

The first of these settings is represented by two sub-environments. One consists of sepiolitic mudstones (locally with palygorskite) formed by chemical precipitation in ponds with periodic desiccation (brecciation) and soil development. It changes laterally to smectitic mudstones of an alkaline mudflat, which is the second sub-environment. The common feature of both sub-environments is the presence of nodular carbonates, and carbonates with root mats, constituting pedogenic and phreatic calcretes/dolocretes related to very shallow water tables. Seepage of groundwater (springs) have been identified in both subenvironments. In the sepiolitic palustrine setting, seepage generates irregularities in the upper surface of calcretes and in the distribution of carbonates, as well as smectites infiltration in the fractures of the sepiolitic mudstones. In the smectitic mudflat, seepage generates brecciated limestone mounds. Vertisols in the mudflat gives rise to gilgai topography, and palustrine limestones are formed in the micro-lows, generating stratified mounds. Seepage probably deformed these local palustrine limestones forming tepee structures.

The palustrine-lacustrine carbonate setting interfingers with smectitic mudflats. In the carbonate ponds, limestones with gastropods or characeae were deposited in areas/periods of

freshwater conditions. They included small channels filled with intramicrites. Pseudomicrokarst formed in fluctuating dry-wet conditions. Locally, the carbonates develop karstic features that represent the paleokarst of the top of the Intermediate Unit.

The other three settings were much more restricted. The fluvial environment facies are gravels and mudstones outcropping in the central and southern part of this W Zone. They represent unchannelled flows (sheet floods?) in a fluvial mudflat. In the southern part of the Zone there are diatomitic limestones with gastropod operculums, representative of diluted shallow lakes with low salinity-alkalinity. At the northern part of the Zone there are local collapse structures filled up with conglomeratic wedges, massive fossiliferous limestones (source rocks of the Cerro Batallones paleontological sites) and bedded limestones.

The palaeogeographical context where all these five settings were developed is complex. The palustrine sepiolites change laterally to palustrine dolomicrites towards the south, and upwards and laterally both environments change to alkaline smectitic mudflats. Those mudflats, as well as the palustrine sepiolites, developed calcretes/dolocretes of pedogenic-phreatic origin and springs that formed seepage mounds. The mudflats also develop vertisols, and upwards they grade to palustrine and lacustrine carbonates which represent the top of the Intermediate Unit.

The last three sedimentary settings (fluvial, diatomitic lakes and infills of collapse) are representative of the Upper Unit of the Miocene. They appear in areas where, high angle faults that adjust local subsidence, and other features have been observed. All these features are indicative of local synsedimentary subsidence. This subsidence is most probably due to halokinetic processes of dissolution of the underlying Lower Unit gypsum (like those in the NW Zone). As a consequence, these three settings have been interpreted as originating, at least partially, as a result of the influence of this subsidence.

### **Diagenetic processes**

Diagenetic facies and features related to the different sedimentary settings have been described and interpreted in detail.

In the carbonate palustrine setting of the NE and NW zones, the main diagenetic processes are: dolomitization of carbonate mud; sulphate authigenesis (gypsum lenses and celestite prisms) in periods of high evaporation; pseudomicrokarst due to wet/dry periods; dedolomitization of dolomicrites; and formation of quartz and opal CT silcretes. The silcretes included in palustrine carbonates are mainly composed of quartz, but opal is abundant when the carbonates include sepiolite. Silcretes of the NE Zone are below several discontinuities of different importance, the most important being at the top of the first sequence, and at the top of the Intermediate Unit. Silcretes of the NW Zone are included in the first sequence of the Intermediate Unit. They were formed by replacement in phreatic conditions. Silicifications may have different origins, but the mixing of waters with different chemistry (pH or salinity), is the most common hypothesis. Dolomitization, sulphate authigenesis and pseudomicrokarst are synsedimentary processes, dedolomitization and silcretes are early meteoric diagenetic processes.

In the evaporitic palustrine setting of the NE Zone, lenticular gypsum calcification pre-dated the early formation of phreatic quartz silcretes below a minor order discontinuity, which is included in the first sequence of the Intermediate Unit. Silcretes were formed by the replacement of gypsum due to the mixing of phreatic waters with differing salinity.

In the sepiolitic palustrine setting of the W Zone calcretes and silcretes were formed. Calcretes exhibit columnar or massive nodular structures of a pedogenic-phreatic origin, due to the presence of very shallow water tables. Phreatic silcretes are composed of opal CT formed by the replacement of calcretes and sepiolite. They are located at 4-8 m below the top of the Intermediate Unit and were formed by evaporation/evapotranspiration and the mixing of waters with a different pH. Calcretes are linked to very early diagenetic processes (interacting with pedogenesis), and silcretes were formed later.

In the carbonate palustrine/shallow lacustrine setting of the W Zone, the main diagenetic processes and facies/features observed are: dolomitization, gypsum lens authigenesis; pseudomicrokarst; local exokarst; phreatic silcretes; local collapses; and regional karst. Local exokarst was formed by the early dissolution of limestones, prior to the sedimentation of the overlying mudstones. Silcretes are composed of quartz and opal CT. They replace palustrine limestones, with or without sepiolite, from the top of the Intermediate Unit. Most probably they formed nodules by the mixing of waters of a contrasting pH, and more continuous beds due to the evaporitic concentration of phreatic waters. The collapses were caused by local subsidence of a halokinetic origin, induced by gypsum dissolution. Regional karst represents the paleokarst at the top of the Intermediate Unit. As in the previous setting, the first three mentioned processes are syngenetic; local exokarst is syngenetic; silcretes are early meteoric; and both the collapses and regional karst, suggest a later meteoric diagenesis.

In the carbonate shallow lacustrine setting with diatomites of the W Zone, and belonging to the Upper Unit, two processes have been observed: the dissolution of biosiliceous diatomite frustules and the reprecipitation of opal CT in beds with organic matter where the pH was relatively lower. This represents early diagenetic phreatic silicification, but not silcretes, since they were formed by shallow burial, and the source of silica (diatoms) can be found inside the sediment itself.

In the marginal lacustrine mudflat with smectites of the first sequence of the Intermediate Unit in the NW Zone, the main diagenetic processes are: 1) clay authigenesis (e.g. the transformation of dioctahedral smectites into palygorskite); 2) zeolite authigenesis; 3) the formation of radial-fibrous calcites by the replacement of limestones (calcitization), due to the oversaturation of interstitial waters in calcite; 4) the cementation of rhombic and rounded dolomicrite crystals from highly oversaturated solutions or by transformation of a previous mineral phase; 5) the formation of very shallow vadose-phreatic silcretes (opal A), with edaphic influence and phreatic silcretes (opal CT or opal CT-quartz). The silcretes were formed by the replacement of mudstones in the mudflat by diverse mechanisms: evaporation/evapotranspiration, or the mixing of waters with a different pH in alkaline environments.



In this setting, clay and zeolite authigenesis is almost syndimentary, and its formation was favoured by periods of evaporative concentration of interstitial alkaline waters. Radial-fibrous calcites and dolomite crystals are linked to a later evaporitic concentration of carbonated waters. Silcretes are most probably formed later than carbonates, but also as very early diagenetic processes.

In the mudflat-playa with springs of the W Zone, there are: 1) sepiolite, palygorskite and trioctahedral smectite authigenesis, caused by the transformation of detrital phyllosilicates such as illite and dioctahedral smectites; 2) calcrete/dolocrete formations, influenced by pedogenesis and shallow water tables; 3) the dissolution of micritic calcite crystals; 4) opal CT phreatic silcretes, formed (2-4 m below the top on the Intermediate Unit) by the replacement of mudstones and nodular calcretes; 5) the formation of radial-fibrous calcites by the calcification of mudstones.

In this setting clay authigenesis is almost syndimentary. Calcretes/dolocrete were formed by edaphic and early diagenetic processes. The calcite dissolution took place slightly later, but during the early diagenesis. Phreatic silcretes were formed later, but also as early diagenetic. Radial-fibrous calcites were probably formed from waters derived from the top of the Intermediate Unit paleokarst, with meteoric influence.

The fluvial setting of the Upper Unit in the W Zone is scarcely present, and only pedogenic calcretes and phreatic opal CT silcretes have been observed in the detrital sediments. Silcretes may form via the replacement of mudstones through the evaporitic concentration of surficial alkaline water tables.

## **Geochemistry**

**Stable isotope analyses** were made in selected **quartz** samples obtained from the quartz silcretes (cherts). In the NE Zone, the quartz specimens of the silcretes included in carbonates from the first sequence of the Intermediate Unit, show lighter values of  $\delta^{18}\text{O}$ , than those from the second sequence (22.5-25.5 and 26.0-27.2 ‰ respectively), which may indicate slightly more evaporitic conditions during the formation of the cherts of the second sequence, or be a consequence of the higher temperatures recorded in the second sequence. Samples included in gypsum have higher values than those found in carbonates (mean: 27.6 and 25.1 ‰ respectively), indicating more evaporated waters during the silicification of gypsum, even if we only take into account values without ageing modification. This idea may show that silicification was early, and linked to the environmental conditions that existed during the sedimentation of the host rocks.

In the NW Zone, the few analyses carried out show very dispersed values (23.6-32.9 ‰). Isotopic data of the quartz in the cherts that are included in palustrine carbonates implies both, similar, or clearly heavier formation waters than in the NE Zone. The selected samples included in mudstones have very different values, due to: 1) the ageing of the silcretes or 2) vegetal influence via evapotranspiration.

In five prismatic chert slabs of about 3-4 cm long, two types of spot analysis were conducted: direct laser incision, and the burning of powder obtained with a rotation micro-drill. The former gives more dispersed values, and the results are 1-2 ‰ lighter than the

second. Nevertheless, variations inside each sample have been recorded and can be due to: surficial alteration of the chert, ageing, and heterogeneities inherited from the host rock.

**Stable isotope analyses in carbonates** from the NE Zone show that palustrine micrites and dedolomites ( $\delta^{18}\text{O}$  -8.09 to -3.73 ‰;  $\delta^{13}\text{C}$  -8.2 to -6.45 ‰) were formed from diluted waters. Dolomicrites ( $\delta^{18}\text{O}$  -4.93 to -0.62 ‰;  $\delta^{13}\text{C}$  -7.38 to -5.19 ‰) were formed from more evaporated waters than in other areas of the basin, depicting a clear vegetal influence. Here, this data shows higher environmental or diagenetic variability than in the other two studied zones.

In the NW Zone palustrine dolomicrites ( $\delta^{18}\text{O}$  -5.77 to -2.63 ‰;  $\delta^{13}\text{C}$  -6.92 to -5.89 ‰) were formed from waters with variable evaporation rates and significant organic influence. Diagenetic limestones reflect more diluted waters and heterogeneous organic influence.

In the W Zone a group of isotopic analyses of samples collected from calcretes and palustrine carbonates ( $\delta^{18}\text{O}$  -7.42 to -6.57 ‰;  $\delta^{13}\text{C}$  -12.8 to -8.79 ‰) record relatively light waters, and a landscape evolution towards warmer and drier environmental conditions. Seepages generate changes in the hydrochemistry of the sedimentary system, and are linked to a clear supply of carbon from organic matter, or edaphic  $\text{CO}_2$  with a predominance of  $\text{C}_3$  type plants. There are several sequences of mudflat mudstones with calcretes which record an overall evolution towards more evaporitic conditions, and higher atmospheric  $\text{CO}_2$  influence. This may represent a stabilization of the mudflat. Dolocretes are indicative of variable evaporation rates, but may also register variations in the amount and type of vegetation.

Both diatomitic shallow lacustrine limestones (from the Southern part of this W Zone) and limestones inside the collapses (from the north), record similar light meteoric waters. Although possibly, the second samples point to higher organic influence.

**SHRIMP absolute dating** of two opals with uranium has been carried out. Sample PEL-5 may correspond to an age of 13.7 Ma on the basis of stratigraphic, paleontological, and paleomagnetic data. The same group of data gives an age of 14.5 Ma for sample UB-2. In sample PEL-5, 18 spot analyses (mean of 178 ppm of U) have been made, and the ages obtained are  $10.3 \pm 1.1$  or  $10.5 \pm 1$  Ma (MSWD = 67 and 27 respectively), depending on the data evaluation method and corrections applied. In sample UB-2, 19 spot analyses (mean of 76 ppm of U) have been made, and the obtained ages are of  $8.78 \pm 0.54$  or  $9.20 \pm 0.38$  Ma (MSWD = 6.3 and 10.7 respectively).

The heterogeneities in both samples are responsible for important differences between the distinct spot analyses (resulting in high values of MSWD). There are also strong differences between ages obtained by classical methods and those obtained by SHRIMP. Most probably, this is also a consequence of samples heterogeneity and transformation of opaline phases after the formation of the silcretes.

## **Conclusions**

(1) The lithostratigraphic analyses of the sections including silica rocks allow us to establish that they form part of several Miocene units, which are separated by discontinuities

of different importance. Most of the sections belong to the Intermediate Unit of the Miocene, but also the Lower and Upper units have been recognized in some sections. In the NE Zone the studied sections have been attributed to the top of several units, from both, the first and second sequences of the Intermediate Unit. The NW Zone sections are included in the first sequence of the Intermediate Unit. Sections from the W Zone record the whole Intermediate Unit, but most of them are concentrated at the top.

The common observed relationships between sequences with silica rocks, and discontinuities of dissimilar relevance, suggest that the silica rock formation is controlled by the occurrence of palaeosurfaces.

**(2)** The sedimentary environments in which siliceous rocks developed are always very surficial. Those settings in the NE Zone are mainly carbonate (with or without sepiolite) palustrine, and mudflats with soils. Carbonate ponds could have had abundant organisms, and suffered frequent desiccation, favouring pseudomicrokarst development. The gypsum lenses formed during periods of high evaporation. The ground water fluctuations also favoured paleosol and calcrete development, and also marmorisation processes. The precipitation of sepiolite in the carbonate ponds was due to high Mg concentrations, and the coexistence of certain amounts of organic matter. Locally, in the NE Zone, lenticular gypsum was formed in evaporitic ponds which experienced desiccations and intense bioturbation.

The environment in the NW Zone is characterized by mudflats and shallow, alkaline lakes. In the mudflats, carbonate edaphic nodules, paleosols and vertisols formed. Carbonate ponds with highly developed pseudomicrokarst were also detected. Local synsedimentary subsidence produced by halokinetic processes has been recognized, and it partially controls the location and type of the sedimentary environments.

In the W Zone there are alkaline mudflats of lacustrine margin with channels and calcretes/dolocretes. Laterally these mudflats change to palustrine carbonates with sepiolite. In Cerro Batallones, palustrine sepiolite was formed and the pedogenic-phreatic calcretes were developed. Ground water seepage has been recognized in this context. Towards the South (the area around the village of Esquivias) in the alkaline mudflats, calcretes/dolocretes and seepage mounds have been indentified. Stratified carbonate mounds with tepee structures are found in relation to gilgai topographies in vertisols. All these environments change upwards to a carbonate palustrine environment that occupied most of the W Zone, and which interfinger with alkaline mudflats. These carbonates suffer local and regional karstification processes, the latter associated with the top of the Intermediate Unit.

In this W Zone, there is also more or less local synsedimentary subsidence due to halokinetic processes. This subsidence caused very local collapses, and slightly wider subsidence, where carbonate ponds with diatomites and fluvial deposits from the Upper Unit were layered down.

**(3)** The main diagenetic processes related to carbonate palustrine/shallow lacustrine environments are: dolomitization, sulphate authigenesis, pseudomicrokarst, dedolomitization, phreatic silcrete formation, and karstification. In the carbonate ponds with diatomites, the dissolution and reprecipitation of diatoms causes shallow burial diagenetic silicification (i.e. not the formation of silcretes). In the evaporitic palustrine setting, calcification of gypsum

(phreatic calcretes), and phreatic silcrete formation occurred. The palustrine sepiolitic setting developed pedogenic-phreatic calcretes and phreatic silcretes. Diagenetic processes in mudflats are: clay authigenesis via the transformation of previous phyllosilicates, calcitization, phreatic silcrete formation (locally, opal A vadose-phreatic silcretes), and radial-fibrous calcites. Pedogenic calcretes and phreatic silcretes developed in the fluvial environment.

Comparison among the different zones studied, shows that the most important diagenetic processes in the palustrine carbonates of the NE Zone are: dedolomitization (due to the circulation of ground waters with meteoric influence) and silcrete formation in a context of evaporative conditions and fluctuating water tables. Conversely, in NW and W zones, silcrete formation predominates in mudflats with smectite authigenesis. In the W Zone calcrete/dolocrete formations also occurred extensively in mudflats (implying the replacement of mudstones by carbonate).

**(4)** Silcretes were formed by the replacement of carbonates, mudstones and gypsum, cementation being scarce. Opal silicification was common, indicating silica rich solutions (more than 80 ppm), and was generally in phreatic conditions. Silcrete formation is controlled by local factors: biological/organic influence, the mixing of waters with different origin/composition, and silica concentration by evaporation/evapotranspiration.

The most probable silica origins in the studied sections are: dedolomitization of dolomicrites with sepiolite, transformations of phyllosilicates, calcrete/dolocrete development in mudstones, and the dissolution of biogenic opal.

Silcretes clearly appear related to the top of sedimentary sequences, separated by discontinuities of different importance. However, they can develop several metres, to tens of metres below the surface of discontinuity to which they are linked. In general terms it can be established that bigger and more siliceous silcretes are linked to more important discontinuities. Local synsedimentary subsidence could have favoured the formation of opal A silcretes in the M50-R3 section (NW Zone), and could have controlled the relatively high frequency, and intense development of opal CT silcretes in the Cerro Taragudo section (W Zone).

The ageing processes in the studied Miocene silcretes of the Madrid Basin are more intense in silicified carbonates, or gypsum, than in silicified mudstones. Palustrine carbonates, extensive in the NE Zone, show the most common ageing, this may be due to water table fluctuations. Ageing processes are also more intense below major sedimentary discontinuities.

In the NW Zone, the unusual and frequent ageing of opaline silcretes included in mudstones (the Casa Montero chert mine), could be a consequence of frequent vadose conditions due to the relative elevation of silcretes caused by the local, halokinetic, synsedimentary subsidence observed. The presence of opal A in this NW Zone may be a consequence of the frequent phreatic conditions, also brought about by the synsedimentary subsidence.

Although silcretes have been widely documented in the Miocene of the Madrid Basin, this PhD supplies a general and detailed study of their stratigraphic, palaeoenvironmental, and

palaeogeographical location. Nearly all the silcretes from the Miocene Intermediate Unit studied, are classified as pan/lacustrine silcretes, with their location being partially controlled by local, halokinetic, synsedimentary subsidence.

Oxygen isotope studies have been developed for the first time in silcrete quartz from the Madrid Basin. These studies have helped to define degrees of evaporation in the waters that caused the silicification. Nevertheless, palaeoclimatic studies conducted via isotopic studies of continental chert silcretes should be carefully carried out, due to the influence of a high number of variables, the precise dating of the cherts being very helpful.

Although absolute dating of silcretes remains a problem, the new technique used here gives us an idea on the possible potential of SHRIMP for dating uranium-bearing silcretes in the future.



# 1. INTRODUCCIÓN

La sedimentación en cuencas continentales cenozoicas de la Península Ibérica ha sido tratada en trabajos de las décadas de 1980 y 1990, centrados en el estudio tectonoestratigráfico y sedimentológico de zonas como las cordilleras Catalánides (Anadón *et al.*, 1979) y la Cuenca del Ebro (Cabrera *et al.*, 1985). Otros trabajos se centran en la paleogeografía del Mioceno de la Cuenca del Duero (Armenteros, 1986) y en aspectos litoestratigráficos y sedimentológicos del Paleógeno de la Cuenca del Tajo (Arribas, 1986a y b). Cabe destacar algunos trabajos que resumen los aspectos más importantes de la evolución paleogeográfica durante el Mioceno en la Zona NE (Alonso-Zarza, 1989) y en el conjunto de la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1996).

El estudio de los procesos diagenéticos en cuencas continentales endorreicas constituye una parte fundamental del análisis de cuencas. Los procesos diagenéticos tempranos y meteóricos, muy frecuentes en cuencas continentales, están influidos entre otros factores por las condiciones ambientales, el clima, la vegetación, la litología de los bordes de la cuenca y la tectónica. Los estudios sobre diagénesis temprana y meteórica en cuencas continentales son una importante herramienta para comprender las características del relleno sedimentario y su evolución temporal. En las últimas décadas se están realizando, en diferentes países, trabajos sobre la diagénesis temprana y meteórica en cuencas muy diferentes con objeto de obtener una visión más profunda sobre la evolución cuencal. Entre otros trabajos podemos citar los de: Southgate *et al.* (1989) en sedimentos de playa alcalina de la Cuenca Officer (Australia); Pimentel (2002), que analiza el paleógeno de la Cuenca del Sado y Dunagan y Turner (2004), que estudian el sistema lacustre de la Formación Morrison en EE.UU.

En distintas zonas de España también hay trabajos en esta misma línea. Por ejemplo, en la cuenca del Ebro Arenas *et al.* (1999) analizan la diagénesis temprana de los sedimentos lacustres miocenos; Ortí y Rosell (2000) estudian la evolución de las evaporitas de la Cuenca de Calatayud y Nash y Smith (2003) se centran en el desarrollo de calcretas vinculadas a cauces fluviales de la Cuenca de Tabernas. En la Cuenca de Madrid Cañaveras *et al.* (1997) estudiaron los procesos diagenéticos vinculados al paleokarst del techo de la Unidad Intermedia y Wright *et al.* (1997) los relacionados con carbonatos lacustres miocenos.

Durante la diagénesis temprana y meteórica son comunes los procesos de silicificación, que suponen el reemplazamiento de una roca caja de cualquier origen por uno o varios minerales de la sílice (formados mayoritariamente por SiO<sub>2</sub>). La silicificación no se suele dar de forma aislada, si no que suele estar ligada al conjunto de procesos diagenéticos que tienen lugar durante la evolución de las cuencas sedimentarias. Por ello, un estudio detallado de las silicificaciones requerirá su integración en la secuencia de diagenética e intentar reconocer si existen interacciones entre los procesos diagenéticos sin- y postsedimentarios. Para esto será necesario realizar también una reconstrucción ambiental del entorno sedimentario y establecer su influencia en la secuencia diagenética.

Las rocas de la sílice en ambiente continental (que generalmente corresponden a silcretas) han sido objeto de estudio desde hace varias décadas (Freytet y Plaziat, 1982; Shaw y Nash, 1998; Parcerisa *et al.*, 2001; Mees, 2002), aunque son pocos los trabajos que se

centran en la relación entre la formación de las rocas de la sílice y la secuencia de procesos diagenéticos y edáficos teniendo presente la influencia de las condiciones paleoambientales. En la Cuenca de Madrid se han desarrollado trabajos con dicho objetivo (Bustillo *et al.*, 2002; Bustillo y Pérez-Jiménez, 2005; Bustillo y Alonso-Zarza, 2007) que han supuesto un avance en el conocimiento de cómo influye el medio sedimentario y las condiciones ambientales en los procesos de formación de las rocas de la sílice en ambiente superficial.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral aborda el estudio de las rocas de la sílice de origen no detrítico y el de las rocas sedimentarias en las que se incluyen; y se centra en la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid.

Para desarrollar este trabajo fue indispensable la ubicación de las rocas de la sílice dentro de la secuencia litoestratigráfica y en su contexto paleogeográfico dentro de la Cuenca y poder así establecer su relación con los ambientes sedimentarios en los que se formaron las rocas encajantes y con las posibles discontinuidades del registro sedimentario. En definitiva, la motivación de la presente tesis doctoral es la integración de los procesos de formación y diagénesis de las rocas de la sílice dentro del marco general de la evolución paleogeográfica de la Cuenca de Madrid.

El objeto de estudio de esta tesis es la Unidad Intermedia del Mioceno debido a que durante el trabajo de campo se vio que en esta Unidad es donde se incluyen la mayor variedad de rocas de la sílice de la cuenca. Por otra parte, la Unidad Intermedia es la que más ampliamente aflora a lo largo de toda la Cuenca, y en ella se han reconocido una gran variedad de ambientes sedimentarios (Alonso-Zarza *et al.*, 2004). Un aspecto básico en el desarrollo de la tesis ha sido la existencia de nuevos afloramientos en numerosas zonas de la cuenca abiertos con motivo de la realización de distintas obras públicas y actividad minera. El interés económico de las abundantes rocas y minerales industriales presentes en la cuenca, en las que en muchos casos se incluyen las silicificaciones, ha permitido también estudiar nuevos afloramientos zonas de gran relevancia en la interpretación de los procesos geológicos ocurridos durante el Mioceno, como es el caso de las canteras de margas en la zona de Malcovadeso, al Este de Esquivias, Toledo (Bellanca *et al.*, 1992) o los afloramientos en las canteras de explotación de sepiolita del Cerro de Los Batallones (Pozo *et al.*, 2004).

También ha influido en la selección de las zonas de estudio el que durante el Paleolítico y el Neolítico las rocas de la sílice constituyeron un recurso natural del que dependió en gran medida el desarrollo tecnológico de numerosos pueblos prehistóricos. El ejemplo más significativo es el afloramiento del yacimiento arqueológico de Casa Montero (Este de Madrid), donde una mina neolítica explotó niveles de sílex opalino de la Unidad Intermedia del Mioceno. Por tanto, los resultados de este trabajo son una importante ayuda tanto para el conocimiento específico de la diagénesis vinculada con la formación de la mina de Casa Montero, como para investigaciones arqueológicas que requieran estudios geológicos y caracterización petrológica de materiales líticos.

La amplia presencia de rocas de la sílice en la Cuenca de Madrid, sus variadas características petrológicas y mecanismos de formación y su relación con diferentes ambientes sedimentarios hacen de esta cuenca una zona privilegiada para abordar el tema de cómo y bajo qué circunstancias se forman estas rocas. Estudiar los procesos de silicificación



dentro del marco de la sedimentación y la diagénesis puede ser de gran utilidad para interpretar la evolución paleogeográfica y climática de la cuenca y los resultados podrán ser utilizados en el estudio de otras cuencas continentales.



## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de las rocas de la sílice y de las rocas encajantes, así como los procesos diagenéticos y edáficos relacionados, en la Unidades Intermedia y Superior del Mioceno de la Cuenca de Madrid.

A partir de estudios sedimentológicos y petrológicos se pretenden reconstruir los ambientes sedimentarios e inferir las condiciones climáticas para poder registrar los cambios ambientales y geomorfológicos que pudieron acontecer en cada zona durante y después de la sedimentación.

A partir de estudios petrológicos y geoquímicos, realizados con ayuda de distintas técnicas analíticas, se pretende obtener la secuencia de procesos en cada uno de los ambientes estudiados, prestando atención a los procesos edáficos y de diagénesis temprana y meteórica que han sufrido los sedimentos.

Posteriormente se pretende establecer el grado de influencia de las condiciones paleoambientales y paleogeomorfológicas en la secuencia de procesos diagenéticos en cada zona y ambiente sedimentario. Se integrarán estos resultados en un modelo a escala de cuenca, en el que se establezca la influencia de las características propias de la cuenca (endorreísmo, distribución de facies, etc.) en los citados procesos diagenéticos. Se discutirá si la presencia de discontinuidades sedimentarias (y los cambios ambientales que reflejan) condicionan la formación y características de las rocas de la sílice.

El objetivo final del trabajo es, en definitiva, mejorar el conocimiento de las condiciones diagenéticas y paleoambientales en las que se desarrollan los distintos procesos diagenéticos y específicamente las silicificaciones en ambiente continental.



### 3. METODOLOGÍA

La metodología detallada de los estudios realizados durante el desarrollo de la presente tesis doctoral son los siguientes.

#### 4.1. Trabajo de campo

El primer paso necesario para conseguir los objetivos ha sido estudiar las características de las rocas de la sílice y los sedimentos en los que se incluyen. Para ello han realizado columnas estratigráficas y esquemas de los afloramientos con presencia de rocas de la sílice en distintas zonas de la Cuenca de Madrid.

En la planificación de las campañas de campo se ha utilizado como criterio inicial la búsqueda y localización de afloramientos de rocas de la sílice. Una vez localizados los afloramientos las tareas principales fueron establecer su ubicación dentro de la serie sedimentaria, levantar las columnas estratigráficas, realizar esquemas de distribución de facies y llevar a cabo un muestreo tanto de las rocas de la sílice como de las rocas encajantes y otras rocas adyacentes. Estos muestreos pudieron ser selectivos o sistemáticos en función de las características de los afloramientos. En algunos casos se ha realizado un muestreo muy minucioso de los niveles, p. ej. en la serie de Casa del Montero, dónde surgió la posibilidad de enfocar los estudios petrológicos a investigaciones arqueológicas. En total se han tomado más de 400 muestras.

#### 3.2. Trabajo de laboratorio

Las muestras obtenidas en las campañas de campo fueron seleccionadas para distintos tipos de análisis.

##### 3.2.1. Láminas delgadas

Se han realizado unas 260 láminas delgadas, tanto de rocas duras como blandas (arcillas, carbonatos muy blandos, etc). Las láminas de rocas duras se prepararon en el MNCN. En el caso de muestras de consistencia media fue necesario embutirlas en resina epoxi para consolidarlas. Las láminas delgadas de muestras blandas se realizaron en el Departamento de Petrología y Geoquímica Facultad de Ciencias Geológicas. Se utilizaron dos tipos de resinas para consolidar las muestras. Una primera de baja viscosidad tipo *Spurr Low-Viscosity Embedding Media* de *Polysciences Inc.* (perteneciente al grupo de las resinas *epoxi*) de cuatro componentes, basada en dióxido de vinilciclohexano (VCD) como elemento polimerizante. La otra fue una resina epoxi de dos componentes que consta de un endurecedor llamado Epofor E432, y una resina llamada Eporai 450. La ventaja de la resina tipo Spurr es que las muestras de arcilla se pueden mojar durante el pulido con carborundo, ya que la resina penetra totalmente en la muestra; sin embargo requieren un manejo cuidadoso (algunos de sus componentes son cancerígenos) y son caras. La otra resina utilizada es barata y de manejo más fácil, sin embargo no permite mojar la muestra (porque solo consolida exteriormente la roca, no la penetra), por lo que el pulido ha de hacerse con papel de lija seco.

El estudio de las muestras se realizó en un microscopio petrográfico marca Nikon modelo Eclipse E600 POL y equipado con cámara fotográfica digital Nikon con software de tratamiento de imagen y salida a monitor externo.

### 3.2.2. Estudios de la fracción de ópalo biogénico

En las muestras que en lámina delgada presentaban potencial de contener restos de ópalo biogénico (diatomeas, espículas, etc.) dispersos en el sedimento se realizaron preparaciones con el fin de concentrar los elementos biomineralizados de ópalo. Las muestras se machacaron ligeramente y posteriormente se trataron con HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para eliminar los restos de carbonatos y materia orgánica. Las suspensiones obtenidas se montaron con naphrax (n = 1.74) para el estudio con el microscopio petrográfico.

### 3.2.3. Estudios de DRX

La identificación mineralógica cualitativa y semicuantitativa mediante difracción de rayos-X (DRX) se ha realizado sobre la fracción total de la muestra (Hardy y Tucker, 1988) y en el caso de muestras de arcilla también sobre la fracción < 2 µm (Moore y Reynolds, 1989). El total de análisis realizados es unos 480 (ANEXO I).

Los análisis se realizaron en un difractómetro marca Philips modelo PW 1710, con radiación CuK $\alpha$  y monocromador de grafito, usando un patrón de sílice y trabajando a 30 mA. El generador utilizado es marca Philips modelo PW 1830. Los espectros de difracción obtenidos se identificaron por comparación con los patrones de difracción de R-X del Centro Internacional de Datos de Difracción recogidos en el Mineral Powder Diffraction File Search Manual (Bayliss *et al.*, 1996) e incorporados en el software de análisis de difractogramas X-Powder®. Los poderes de reflectancia utilizados son los establecidos por Schultz (1964): calcita 1 (a 3,03 Å), dolomita 1 (a 2,28 Å), cuarzo 2 (a 3,33 Å), filosilicatos 0,1 (a 4,45 Å) yeso 1,5 (a 7,60 Å), feldespatos 1 (a 3,18 Å) y para el ópalo se usó el de la cristobalita 0,6 (a 4,07 Å)

#### 3.2.3.1. Fracción total

La preparación de la fracción total se ha llevado a cabo tras la molturación de la muestra en un molino de anillos hasta conseguir una granulometría homogénea. El registro de los difractogramas correspondientes a la fracción total se ha completado entre 2 y 65° 2 $\theta$ .

Las proporciones relativas de ópalo y arcillas totales se calcularon a partir de la integración de las áreas de los picos próximos a 4 Å (22° 2 $\theta$ ) para el ópalo y de los picos próximos a 4,5 Å (19,7° 2 $\theta$ ) para las arcillas.

Ouhadi y Yong (2003) establecen que en análisis de polvo total de arcillas (sin hacer agregados orientados), los valores de las arcillas (en especial de la sepiolita y paligorskita) pueden estar infra- o sobrevalorados debido a su microestructura y los coeficientes de absorción de masa. En muestras con múltiples fases este efecto puede ser más intenso. Lo mismo puede suceder con el ópalo, debido a su baja cristalinidad.

#### Índices de cristalinidad

En muestras de cuarzo se ha calculado el índice de cristalinidad según los criterios propuestos por Murata y Norman (1976). Este método permite una evaluación rápida y global del grado de cristalinidad del cuarzo. Para la comparación de distintas variedades de minerales de la sílice también se ha utilizado la relación altura/anchura del pico de 4,09 Å de

espaciado  $d$ . La altura se midió en unidades de intensidad absoluta ( $I$ ) y el espaciado en grados  $2\theta$ .

En algún caso también se han calculado el grado de ordenamiento de la dolomita según el procedimiento expuesto por Hardy y Tucker (1988).

### 3.2.3.2. Fracción $< 2 \mu\text{m}$

El estudio de la fracción  $< 2 \mu\text{m}$  (arcillosa) se llevó a cabo mediante análisis de agregados orientados. Las muestras se disgregaron en solución acuosa, machacando previamente en mortero las más compactas. En aquellas muestras que mostraron tener carbonatos en los análisis de polvo total se procedió a su eliminación atacándolas con ácido clorhídrico al 10%. El ácido se eliminó en lavados sucesivos por centrifugación. La obtención de la fracción menor de  $2 \mu\text{m}$  se hizo aplicando la Ley de Stokes: se extrajo de los 5 cm superiores de la suspensión después de tres horas de haber agitado la muestra; su concentración se hizo por centrifugación. Las muestras obtenidas se dispusieron en portamuestras de vidrio.

Las preparaciones de agregados orientados se han sometido a dos tratamientos previos y se han obtenido tres diagramas de DRX para cada muestra. El primero corresponde al agregado orientado sin tratar. El diagrama de DRX correspondiente a este tratamiento se ha registrado entre  $2$  y  $15^\circ 2\theta$ . El segundo corresponde al agregado orientado tras saturación en atmósfera de etilén-glicol durante 12 horas (Brunton, 1965). El diagrama de DRX se ha registrado entre  $2$  y  $20^\circ 2\theta$ . El tercero es el agregado orientado tras calentamiento de la muestra a  $550^\circ \text{C}$  durante cuatro horas. Tras este tratamiento los minerales 2:1 hidratados se deshidratan irreversiblemente. El diagrama de DRX se ha registrado entre  $2$  y  $20^\circ 2\theta$ .

La identificación de los minerales de la arcilla se ha realizado por comparación de los tres diagramas de DRX (Moore y Reynolds, 1989; Poppe *et al.*, 2001), utilizando el primero como referencia para valorar el desplazamiento de las reflexiones 001 características (ANEXO II).

### 3.2.4. Estudios de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Las muestras estudiadas fueron aquellas que presentaron aspectos interesantes en las observaciones de microscopía óptica y que requerían de un estudio más detallado. Las observaciones se hicieron sobre pequeños fragmentos de roca con superficies de fractura fresca cogidos de zonas próximas al lugar de donde se hizo la lámina, con el fin de obtener una mayor semejanza entre ambos tipos de muestras e identificar las estructuras y elementos a distintas escalas. Esta técnica permitió observar la microestructura y se obtuvo información sobre las características microtexturales con la que se completó la descripción de litofacies. Además permitió obtener mapas y análisis semicuantitativos puntuales por medio de electrones retrodispersados y dispersión de rayos-X respectivamente.

Los estudios se realizaron en dos equipos diferentes. Uno de ellos es un microscopio electrónico de barrido (MEB en su sigla en español o SEM en su sigla del nombre en inglés *Scanning Electron Microscope*) tipo JEOL JM 6400 operando a  $20 \text{ kV}$  y equipado con un detector de electrones secundarios ETD (sigla de *Everhart-Thornley Detector*) y un detector

de electrones retrodispersados SSD (sigla del nombre en inglés: *Solid State Detector*) y con un microanálisis de energías dispersivas de Rayos-X, traducido, según los autores, por EDS o EDX (siglas de: *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) tipo Link, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica de la UCM. El otro es un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 ubicado en el MNCN que opera con tres modos de vacío: alto vacío, bajo vacío y modo ambiental o ESEM (sigla de *Environmental Scanning Electron Microscope*) con detectores ETD y LFD (*Large Field Detector*) para todos los modos de vacío y un detector SSD para el modo de alto vacío. Este microscopio dispone también de un sistema de análisis integrado de Oxford Instruments tipo Analytical-INCA con dos detectores de Rayos X que se pueden usar simultánea o alternativamente, uno EDS y otro WDS (sigla de *Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*). Las determinaciones analíticas de los análisis con EDS fueron estandarizadas para un área de 125x125  $\mu\text{m}$ . Las observaciones se realizaron operando a 22-30 kV, en condiciones de alto vacío en atmósfera de Ar. La conductividad de las muestras, necesaria para las observaciones de MEB y ESEM, se consiguió recubriendo la muestra con una película de Au (para MEB) o grafito (para ESEM).

### **3.2.5. Estudios de microsonda electrónica**

Se han realizado estudios composicionales puntales por medio de microsonda electrónica de los que se han obtenido análisis químicos cuantitativos que han servido para la identificación de especies minerales y analizar variaciones composicionales. Los estudios se realizaron en el Centro de Microscopía Electrónica de la UCM. El aparato utilizado es de la marca EPMA utilizando WDS, modelo JXA 8.900 (JEOL) operando a 40 Kv. Los estándares utilizados son los descritos por Jarosewich et al. (1980) y fueron proporcionados por el Instituto Smithsonian de Washington (USA).

### **3.2.6. Geoquímica elemental en roca total**

#### **3.2.6.1. Estudios de $\delta^{18}\text{O}$ en cuarzos de sílex**

La preparación de las muestras se realizó en el MNCN, mientras que los análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  se realizaron en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. En la selección de las muestras se tuvo presente que no existiera ópalo, cuarzo detrítico u otros silicatos que habrían inducido error en los valores isotópicos medidos. Se hicieron dos tipos de análisis: por ablación láser incidiendo directamente sobre la superficie de prismas de roca (varios análisis en 4 muestras diferentes) y por ablación láser evaporando totalmente muestras de polvo (24 muestras). Para los análisis de prismas de roca se cortaron fragmentos de medio cm de base por 3-4 cm de altura aproximadamente y se seleccionaron varios puntos para su análisis. Luego se evaporó el punto seleccionado incidiendo con el láser sobre la superficie del prisma.

Para los análisis por evaporación total de polvo se seleccionaron partes pequeñas y homogéneas de las muestras con ayuda de un microtorno de percusión con punta metálica y cortadora de disco de diamante. En algunos casos se hicieron análisis de distintas partes de la misma muestra con el fin de estudiar la variación de los valores isotópicos a pequeña escala. Posteriormente se machacaron las muestras con un mortero manual de acero y luego se molieron en un mortero mecánico de carburo de tungsteno hasta una fracción tamaño limo grueso. Posteriormente se eliminaron los carbonatos y sulfatos presentes. Para ello se lavó el



polvo con ácido clorhídrico 2 molar durante 1 hora a 80° C agitando regularmente. Se filtró con papel de filtro de 0.2 micras, se enjuagó con agua destilada un mínimo de 6 veces y se secó en estufa a 80° C durante 24 horas. El vapor obtenido tras la combustión de las muestras se enfrió haciéndolo pasar por un serpentín refrigerado por una mezcla de CO<sub>2</sub> sólido y acetona (a unos -70 °C) con el fin de eliminar el H<sub>2</sub>O presente y posteriormente se transformó el O<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> con un filamento de grafito incandescente. El CO<sub>2</sub> así obtenido se analizó en un espectrómetro de masas tipo “dual inlet”, modelo SIRA-II, fabricado por VG-isotech (actualmente Micromass) conectado a la línea. Las muestras se atacaron con un láser de CO<sub>2</sub> de 25 W y  $\lambda = 10.600$  nm marca SYNRAD en atmósfera de ClF<sub>2</sub>.

### 3.2.6.2. Estudios de isótopos estables de carbono y oxígeno en carbonatos

Se realizaron un total de 69 análisis del O y C en muestras de calcita y dolomita seleccionadas en función de su origen (lacustre, palustre, pedogénico, etc.). Los análisis de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  se realizaron en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Se utilizó un sistema automático “ISOCARB” para la extracción de CO<sub>2</sub> a partir de carbonatos por el método del “common acid bath”, por el que el carbonato reacciona con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ácido fosfórico) al 103% y libera CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La reacción se produce en condiciones de equilibrio (a 90 °C) con objeto de controlar el fraccionamiento isotópico de O entre el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O. La medida de las relaciones isotópicas del C y del O se hizo con un espectrómetro de masas tipo “Dual Inlet”, modelo SIRA-II, fabricado por VG-Isotech, equipado con sistema múltiple de admisión de muestras y “cold finger” para análisis de muestras pequeñas.

### 3.2.7. Datación de ópalos con uranio mediante S.H.R.I.M.P.

Los estudios de SHRIMP (*Sensitive High Resolution Ion Microprobe*) se realizaron con el fin de datar el momento de formación de silicificaciones con cantidades iniciales suficientes de uranio. Se realizaron utilizando los sistemas de datación U-Pb y de la serie del U. Las muestras con cantidades suficientes de uranio para su estudio (aproximadamente más de 20 ppm) se seleccionaron mediante una lámpara de radiación UV-C (ultravioleta de onda corta). Al observar las muestras bajo la luz UV-C aquellas que presentan fluorescencia de color verde son las que tienen una cantidad suficiente de uranio para su análisis (Nemchin *et al.*, 2006). Se obtuvieron dos muestras con potencial de contener uranio suficiente para realizar los análisis.

Los análisis se hicieron en la Universidad Curtin de Tecnología (*Curtin University of Technology*) en Perth, Australia del Oeste. El procedimiento analítico utilizado es análogo al descrito por Nemchin *et al.* (2006) y está basado en los procedimientos establecidos por Paces *et al.* (2004) para la datación de ópalos mediante las series del uranio. Se realizaron dos sesiones de SHRIMP, analizándose una de las muestras en cada sesión. En cada muestra se hicieron 18 y 19 análisis y para cada análisis se realizaron cinco escaneos.

## 3.3. Trabajo de gabinete

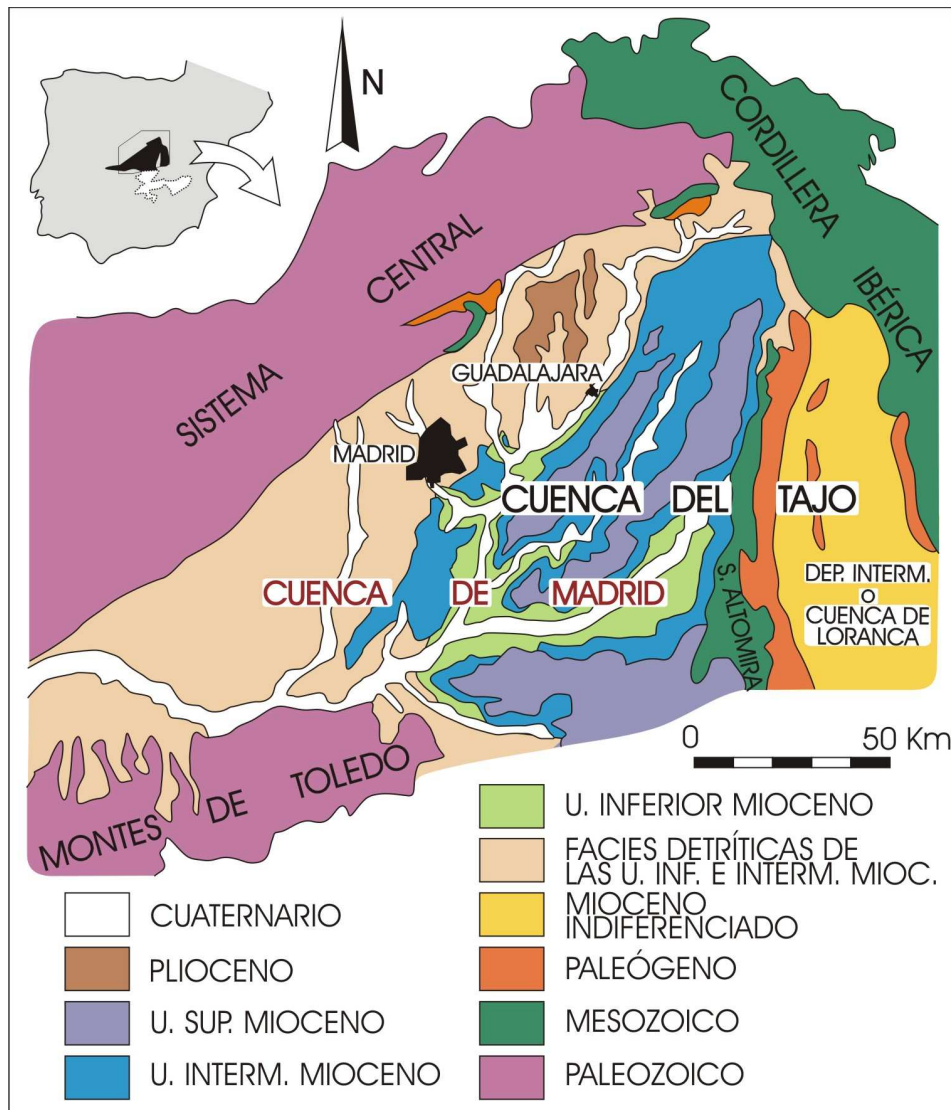
La primera parte de este trabajo consistió en la recopilación de bibliografía a fin de conocer en profundidad los antecedentes del tema de estudio. Se ha consultado bibliografía de carácter general enfocada a conocer con suficiente detalle la génesis y evolución de la Cuenca de Madrid haciendo particular énfasis en la estratigrafía y la sedimentología. Se ha recopilado

bibliografía regional que incluye mapas geológicos de la serie MAGNA 1:50.000 y hojas 1:50.000 del Mapa Topográfico Nacional. También se han utilizado publicaciones en revistas y volúmenes monográficos referentes a aspectos generales de toda la Cuenca de Madrid. También se ha buscado información específica relacionada con la localización y las características de las rocas de la sílice en la cuenca, los procesos de silicificación en distintas cuencas, las transformaciones minerales relacionadas con las silicificaciones, los ambientes sedimentarios en los que se producen y la evolución paleogeográfica de las cuencas en relación con estos procesos. Las obras de carácter específico consultadas han sido numerosas publicaciones en revistas, libros y capítulos de libros tanto nacionales como internacionales.

A partir de la bibliografía recopilada se obtuvieron ideas importantes, que junto con las numerosas discusiones con las directoras de tesis constituyen la base teórica sobre la que se sustenta el presente trabajo. La parte final del trabajo fue la redacción y edición de la memoria, en la que se han incluido numerosas fotos (de campo y de microscopio óptico y electrónico), cuadros mineralógicos, columnas estratigráficas y esquemas.

## 4. GEOLOGÍA DEL MIOCENO DE LA CUENCA DE MADRID

La Cuenca de Madrid está separada de la Depresión Intermedia o Cuenca de Loranca por la Sierra de Altomira, y ambas juntas forman la Cuenca del Tajo (Fig. 4.1), una de las tres grandes cuencas cenozoicas continentales de la Península Ibérica. La Cuenca de Madrid tiene una dimensión de unos 15.000 Km<sup>2</sup> y morfología triangular. Se trata de una cuenca intracratónica de relleno muy variado y el basamento está formado por rocas mesozoicas y las rocas paleozoicas del zócalo cristalino del Macizo Ibérico.



**Fig.4.1.** Mapa geológico simplificado de la Cuenca del Tajo y sus márgenes, formada por la Cuenca de Madrid y la Cuenca de Loranca (modificado de Alonso-Zarza *et al.*, 2004).

### 4.1. Formación

Su formación de la Cuenca de Madrid es compleja y está ligada a la evolución paleogeográfica de la península Ibérica (Fig. 4.2) y es consecuencia del levantamiento de sus márgenes durante la Orogenia Alpina debido a la transmisión de esfuerzos desde los Pirineos y las Cordilleras Béticas. La formación y evolución de la Cuenca de Madrid está íntimamente ligada a la Cuenca del Tajo (Capote *et al.*, 1990; Vegas *et al.*, 1990; Gómez *et al.*, 1996), de la que forma parte.



**Fig. 4.2.** Evolución paleogeográfica de la Península Ibérica. **A)** Eoceno. **B)** Oligoceno superior-Mioceno inferior. **C)** Mioceno superior. Modificado de: [http://jan.ucc.nau.edu/~rcb7/paleogeographic\\_alps.html](http://jan.ucc.nau.edu/~rcb7/paleogeographic_alps.html) (Mayo 2007).

El margen norte de la Cuenca de Madrid está limitado por los granitos y rocas metamórficas del Sistema Central, que se superponen a los sedimentos de la cuenca mediante un cabalgamiento de alto ángulo de dirección N60° E y un salto vertical de más de 2000 m. El acortamiento que representa este cabalgamiento está compensado por fallas de transferencia con direcciones N140° E dextrales y N10° E sinestrales (De Vicente *et al.*, 1996a). En general, el Sistema Central corresponde a una estructura de *pop-up* rotada a una profundidad de unos 11 Km (De Vicente *et al.*, 1996a), configurada durante el Aragoniense medio-Vallesiense superior. El margen este de la cuenca son los materiales mesozoicos de la Cordillera Ibérica y la Sierra de Altomira. En la Cordillera Ibérica hay dos direcciones principales de fallas y pliegues: N140° E y N60° E. El primer conjunto de pliegues es subparalelo a la dirección de la cordillera y se caracteriza por trazas axiales rectas y geometrías en caja. El segundo es transversal a la dirección de la cordillera y verge hacia el SE (De Vicente *et al.*, 1996a). La rama Castellana (occidental) de la Cordillera Ibérica está compuesta por una serie de duplex con un nivel de despegue a favor de materiales triásicos. Los duplex se asocian a fallas en dirección con orientación N140° E (Rodríguez-Pascua, 1993) y se desarrollaron durante el Oligoceno superior-Mioceno inferior. La Sierra de Altomira es un cinturón estrecho de pliegues y cabalgamientos de dirección N-S que verge hacia el oeste y se estructura durante el Oligoceno superior-Mioceno inferior debido a la acción de dos campos de esfuerzo máximo sucesivos, el primero con una dirección variable entre N70° E y N110° E y el segundo con dirección N155° E (De Vicente *et al.*, 1996a; Muñoz-Martín 1994). El margen sur de la cuenca son los granitos y rocas metamórficas de alto grado de los Montes de Toledo, que forman un cabalgamiento sobre las rocas sedimentarias de la cuenca con dirección E-W y buzamiento 40-50° S. El cabalgamiento está asociado a fallas de transferencia con dirección N20° E sinestrales y N150° E dextrales (De Vicente *et al.*, 1996a).

El basamento y los bordes de la cuenca están afectados por fracturas que han condicionado las características de su relleno sedimentario. Las fracturas del basamento tienen direcciones principales NW-SE y NE-SW (Alia, 1960; Martín-Escorza, 1976; Cadavid, 1977) y generan una serie de surcos y umbrales que condicionan el espesor de los sedimentos en las distintas partes de la cuenca.

#### **4.2. Relleno**

La Cuenca de Madrid está rellena por depósitos paleógenos y neógenos. Los depósitos paleógenos afloran exclusivamente en los márgenes de la cuenca (Arribas, 1996a y b; Arribas, 1994), mientras que los neógenos (mayoritariamente miocenos) son los que ocupan una mayor superficie de afloramiento. Los sedimentos paleógenos se han dividido en dos grandes

unidades en función de su localización geográfica. La Unidad de Torrelaguna-Uceda (Portero y Olivé, 1984) tiene una edad Cretácico superior-Eoceno e incluye lutitas, yesos, conglomerados y calizas sedimentados en ambientes de abanicos aluviales y lagos evaporíticos. La Unidad de Beleña de Sorbe-Torremocha de Jadraque (Arribas, 1986a; Ríos *et al.*, 2002) comprende desde el Eoceno al Oligoceno superior (Ageniense) y se divide en tres subunidades que se forman sucesivamente de: calizas y margas lacustres; sedimentos detríticos con yesos crema, margas y calizas; y lutitas rojas con areniscas y conglomerados, todos estos muy edafizados (Alonso-Zarza *et al.*, 2004).

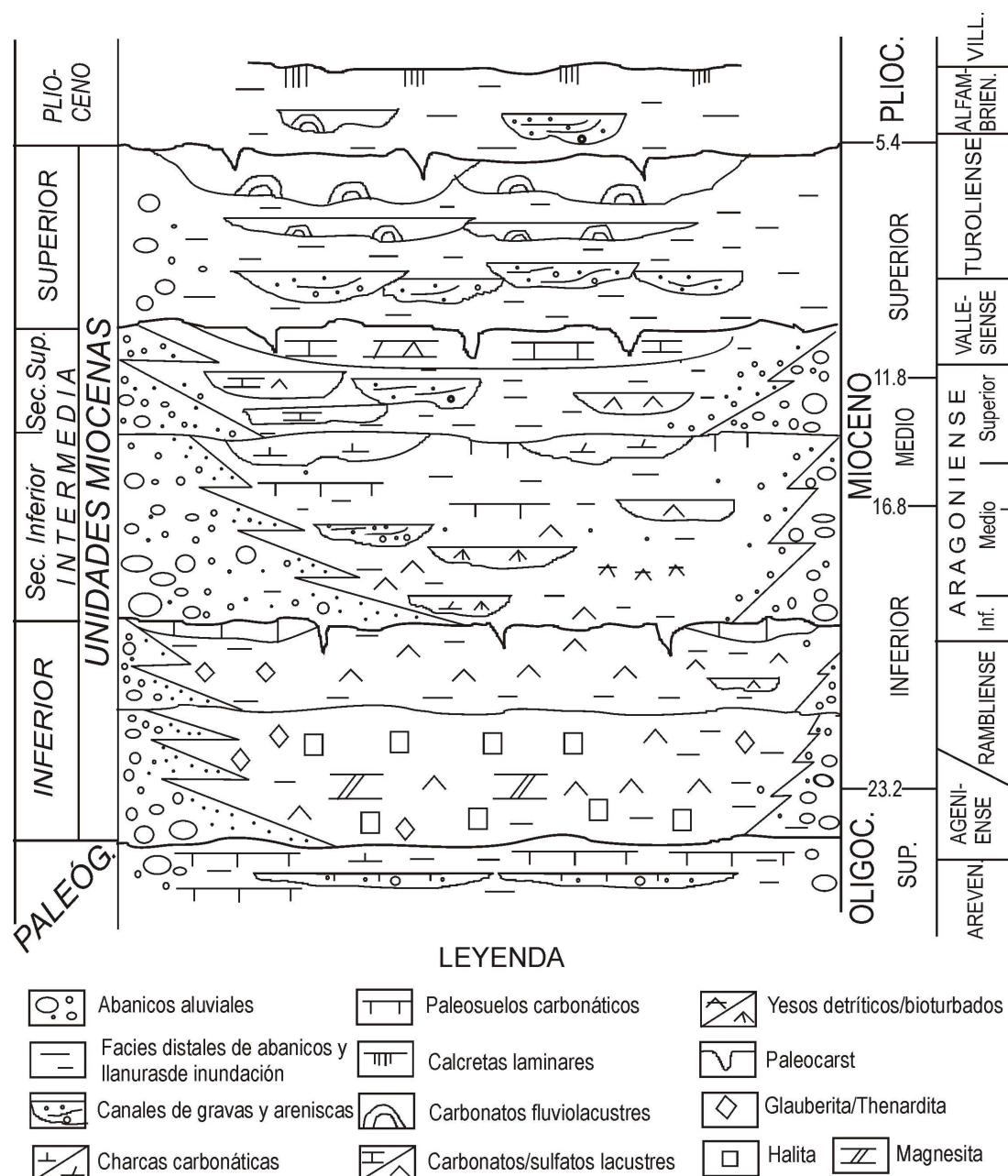
#### 4.2.1. Sedimentos miocenos

Está ya ampliamente aceptada la división del Mioceno de la Cuenca de Madrid en tres Unidades Tectosedimentarias (Megías *et al.*, 1980), denominadas Unidad Inferior, Intermedia y Superior (Junco y Calvo, 1983; Alberdi *et al.*, 1984; Hoyos *et al.*, 1985) (Fig. 4.3). Los límites entre estas unidades están marcados por discontinuidades sedimentarias importantes (p.ej. paleokarsts situados a techo de la Unidad Intermedia, Cañaveras *et al.*, 1996a; e Inferior, Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002) o por cambios en la evolución vertical de los depósitos motivados por los momentos de reactivación tectónica de los bordes de la cuenca o por cambios climáticos significativos (Alonso-Zarza *et al.*, 2004).

##### 4.2.1.1. Unidad Inferior

La Unidad Inferior incluye sedimentos con edades comprendidas entre el Ageniense (parte alta del Oligoceno superior) y el Aragoniense inferior. La Unidad se apoya sobre materiales paleógenos formando una discordancia angular y erosiva en los bordes de la cuenca (Alonso-Zarza *et al.*, 1990a) y en conformidad estratigráfica en las zonas centrales.

Se trata principalmente de depósitos clásticos en las zonas de borde y de evaporitas en la zona centro-oriental de la cuenca (Alonso-Zarza, *et al.*, 2004). Los depósitos clásticos están formados por arcosas y lutitas arenosas rojas o verdes que forman orlas detríticas de distinto tipo según los bordes. En el margen del Sistema Central tuvieron gran desarrollo abanicos aluviales arcósicos; en la zona NE se formaron sistemas fluviales de amplia extensión (Alonso-Zarza *et al.*, 1993); en la Sierra de Altomira (Rodríguez-Aranda *et al.* 1991) y Montes de Toledo los sistemas fluviales-aluviales, aunque presentes, tuvieron menor desarrollo. Los sedimentos finos corresponden a depósitos de llanura lutítica y a veces incluyen niveles de calcreta. Las evaporitas se componen principalmente de anhidrita, yeso, glauberita, magnesita y halita con cantidades de arcillas (Ortí *et al.*, 1979, Ordóñez y García del Cura, 1994). La sedimentación en la zona centro-oriental tuvo lugar en un sistema lacustre salino somero permanente con variaciones de nivel (Alonso-Zarza *et al.*, 2002a). El techo de la unidad representa una estabilización de los sistemas lacustres durante el Aragoniense medio (Calvo *et al.*, 1989a y b) y está marcado por un importante desarrollo de paleosuelos en las orlas de borde de cuenca (Alonso-Zarza *et al.*, 1993) y por un paleokarst en los yesos de las zonas centrales (Rodríguez-Aranda y Calvo, 1997; Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002). Los procesos cársticos desarrollados en los yesos dan lugar a relieves diferenciales que son fosilizados por los sedimentos de la Unidad Intermedia.



**Fig. 4.3.** Esquema estratigráfico del Mioceno y Plioceno de la Cuenca de Madrid. Modificado de Alonso-Zarza *et al.* (2004).

#### 4.2.1.2. Unidad Intermedia

La Unidad Intermedia se depositó entre el Aragoniense inferior y el Vallesiense superior (del Mioceno inferior medio al superior basal) y está formada por conglomerados, arcosas, arcillas, carbonatos y yesos. La base está marcada por el paleokarst desarrollado a techo de los yesos de la Unidad Inferior (Calvo *et al.*, 1984; Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002).

Los materiales que forman la unidad se distribuyen (al igual que en la unidad anterior) de forma concéntrica, con los depósitos detríticos gruesos adosados a los bordes, dando paso gradual a depósitos medios, finos y químicos. Una de las características más significativas de esta unidad es la presencia de carbonatos palustres y paleosuelos con desarrollo de calcretas-dolocretas (Alonso-Zarza *et al.*, 1992b; Sanz *et al.*, 1995). La unidad se ha dividido en dos



secuencias: Secuencia Inferior y Secuencia Superior (Junco y Calvo, 1983; Calvo *et al.*, 1989c; Alonso-Zarza y Calvo, 2002; Alonso-Zarza *et al.*, 2004). Ambas secuencias están compuestas por depósitos terrígenos con intercalaciones carbonáticas escasas en la parte media y que van aumentando hacia techo y/o hacia centro de la cuenca. Los medios sedimentarios inferidos a partir de estos depósitos son sistemas fluviales en los márgenes de la cuenca y charcas y lagos someros en las partes centrales. Cada secuencia representa una progradación rápida de los sistemas fluviales y una retrogradación paulatina posterior con ampliación de las áreas lacustres (Calvo *et al.* 1989a y b). Más recientemente se ha propuesto la división de tres unidades dentro de la Unidad Intermedia (López Olmedo, *et al.*, 2004; Montes *et al.*, 2006), que añade otra unidad por encima de las anteriores.

La distribución de las facies detríticas aluviales es irregular en los distintos márgenes de la cuenca. Mientras en los márgenes de los Montes de Toledo y del Sistema Central se depositan abanicos aluviales arcósicos de gran extensión, en la parte septentrional del borde del Sistema Central y en la zona NE los sistemas aluviales tienen menor extensión y depositaron gravas gruesas que distalmente pasan a lutitas rojas con muchos niveles edáficos (Alonso-Zarza *et al.*, 2004). Los depósitos lacustres de las áreas centrales también muestran variabilidad. En las zonas sur, este y sureste se encuentran yesos que precipitaron en lagos someros de moderada salinidad. Más al norte hay carbonatos lacustres dolomíticos y en la zona NE los sistemas lacustres dieron lugar a carbonatos de agua dulce. Los carbonatos lacustres sufren una clara expansión a techo de la Unidad, aunque reflejando siempre un ambiente somero.

El final de la sedimentación está marcado en gran parte de la cuenca por el desarrollo de un sistema cárstico en los carbonatos del techo de la unidad (Cañaveras, 1994; Cañaveras *et al.*, 1996a). En relación con el cambio paleogeográfico que implica el paso a la Unidad Superior también se han reconocido formas pseudokársticas puntuales (Cerro Batallones) producidas por erosión subsuperficial tipo *piping* producidas por un proceso conocido como “karst de arcillas” en combinación con la existencia de niveles duros de sílex que sustentan el techo de la cavidad (Pozo *et al.*, 2004).

#### 4.2.1.3. Unidad Superior

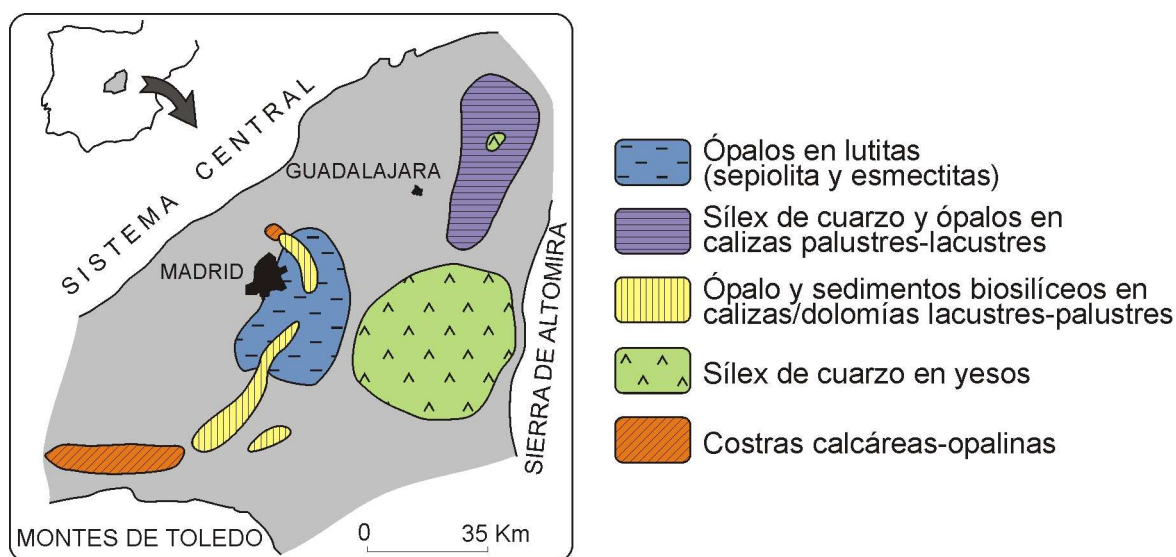
Esta Unidad comprende desde el Vallesiense superior hasta el final del Turoloense. Su base se apoya sobre el paleokarst desarrollado a techo de la Unidad Intermedia. Se deposita, a diferencia de las unidades anteriores, de forma discontinua en las zonas norte y este y presenta dos conjuntos claramente diferenciados. El conjunto inferior está compuesto principalmente por depósitos terrígenos de sistemas fluviales anastomosados descritos por Capote y Carro (1968) como la “Red Fluvial Intramiocena”. La dirección dominante del sistema fluvial es N-S y en las zonas centrales de la cuenca su morfología está condicionada por el sistema cárstico del techo de la unidad Intermedia. El conjunto superior se compone de tobas y micritas fosilíferas formadas en un sistema fluviolacustre de agua dulce (Alonso-Zarza, 2004).

La principal característica de la Unidad Superior es que representa el cambio de cuenca endorreica a condiciones de drenaje fluvial exorreico, probablemente en respuesta un cambio de régimen tectónico (De Vicente *et al.*, 1996b; Cañaveras *et al.*, 1996a; Alonso-Zarza *et al.*, 2004).

A modo de consideración final es importante destacar que los materiales miocenos que afloran en la cuenca no muestran signos de haber sufrido enterramiento importante en ningún momento de su evolución por lo que los procesos diagenéticos que se han producido, y que eventualmente dan lugar a la formación de rocas de la sílice, corresponden a diagénesis temprana y/o meteórica. Siendo los procesos pedogénicos una parte importante de la historia evolutiva de estas rocas.

### 4.3. Rocas de la sílice en el Mioceno de la Cuenca de Madrid

Las rocas de la sílice en la Cuenca de Madrid son variadas en mineralogía y se distribuyen de forma discontinua en distintas zonas, asociadas a litologías y ambientes sedimentarios diferentes (Fig. 4.4). Una de las primeras referencias en relación a variedades de rocas de la sílice en la Cuenca de Madrid la hace Fernández Navarro (1912), describiendo la distribución geográfica de distintas variedades del cuarzo. La mineralogía de las rocas de la sílice formadas en distintas zonas de la cuenca está descrita de manera detallada por Bustillo (1975 y 1976a). Las rocas caja en las que se incluyen son carbonatos, arcillas y yesos formados en lagos o encharcamientos estacionales. Factores mineralógicos y químicos influyen en la variabilidad de las rocas de la sílice presentes en la Cuenca de Madrid. La mineralogía inicial puede ser ópalo o cuarzo, aunque las rocas de la sílice inicialmente de ópalo pueden transformarse a cuarzo debido a la pérdida de agua y el reordenamiento de la estructura del mineral (apartado 5.3. Envejecimiento).



**Fig. 4.4.** Esquema de distribución de las rocas de la sílice en la Cuenca de Madrid en función de su mineralogía y de la litología a la que se asocian. Modificado de Bustillo (1978).

Las rocas de la sílice de la cuenca se distribuyen en distintas zonas en función de su mineralogía y petrología, así como de la composición de la roca caja y del medio sedimentario en que se formó. Bustillo (1975, 1976a y 1978) presenta una división de la Cuenca de Madrid en tres provincias silíceas, que corresponden a: 1) zonas centrales de la cuenca, con silcretas de cuarzo en los yesos lacustres de la Unidad Inferior; 2) zonas de transición entre las facies fluviales y lacustres de los márgenes de la cuenca, con silcretas de ópalo desarrolladas sobre detríticos finos y carbonatos principalmente (Bustillo, 1984; Bustillo y Bustillo, 2000; Bustillo y García-Romero, 2003) y 3) la zona noreste de la cuenca, también de transición entre ambiente fluvial y lacustre pero con unas condiciones ambientales



ligeramente más húmedas (Alonso-Zarza *et al.*, 1990a), en las que se desarrollan silcretas de cuarzo u ópalo sobre carbonatos y yesos de origen palustre-lacustre (Pérez-Jiménez, 2004; Pérez-Jiménez *et al.*, 2004) (Fig. 4.4).

En algunos casos, el volumen de las rocas de la sílice es muy grande. Quizá, el mejor ejemplo de silicificaciones a gran escala esté en el Cerro Batallones, en la provincia de Toledo. Aquí las rocas de la sílice pueden formar niveles de varias decenas de metros de extensión lateral y más de 2 m de espesor.

En los el Paleógeno de la cuenca también existen rocas de la sílice, que han sido descritas (Arribas 1986a y b) y estudiadas de forma específica (Arribas y Bustillo, 1985) desde la década de 1980 y más recientemente (Bustillo *et al.*, 2002). Estos trabajos, aunque no tratan de rocas miocenas, son de gran interés porque en ellos se estudia la silicificación de carbonatos lacustres. El último de estos trabajos estudia con detalle tres etapas diferentes de silicificación durante la diagénesis temprana y representa uno de los primeros estudios en integrar los ambientes sedimentarios, la diagénesis temprana y los procesos de silicificación en la Cuenca de Madrid.

Las rocas de la sílice del Mioceno la Cuenca de Madrid se localizan principalmente en la Unidad Intermedia y se pueden reconocer rocas de la sílice formadas por silicificación y sedimentos biosilíceos primarios (Bustillo, 1984; Calvo *et al.*, 1988; Pozo y López, 2004, Pérez-Jiménez *et al.* 2004), aunque estos segundos son relativamente escasos (Bustillo, 1976a). En los casos en los que se han encontrado sedimentos biosilíceos en la presente tesis, se incluirá su descripción e interpretación junto a las otras rocas de la sílice presentes.

El trabajo de Bustillo (1975) es un punto de partida y una referencia básica en el estudio de las rocas de la sílice en el Mioceno la Cuenca de Madrid. Con posterioridad se fueron desarrollando trabajos que primero tenían un enfoque petrológico y geoquímico (Bustillo y Bustillo, 1987) y después se fueron centrando en la relación de las rocas de la sílice con los ambientes sedimentarios (Bustillo y Alonso-Zarza, 2003). En la cuenca se han estudiado las rocas de la sílice desde dos puntos de vista: la petrología y los mecanismos de formación. Algunos trabajos que tratan aspectos de la petrología de las silicificaciones, como p.ej. la composición mineralógica o la fábrica, son los de Bustillo (1976a y 1976b), Bustillo y Bustillo (1994), Pozo *et al.* (1998); Bustillo (2001). Los mecanismos de formación de las rocas de la sílice se abordan en los trabajos de Bustillo y Bustillo (2000), Pérez-Jiménez (2004), Pérez-Jiménez *et al.* (2005 y 2007) y Bustillo y Alonso-Zarza (2007).

Los estudios de los procesos de envejecimiento (ver apartado 5.6 Envejecimiento) en los ópalos de la Cuenca de Madrid (Bustillo, 1982) consideran que el envejecimiento se ve retardado por la presencia de arcillas, siendo más rápido en los cementos de ópalo que en las zonas en las que el ópalo ha reemplazado la roca caja. Bustillo *et al.* (2002) consideran que la mineralogía de cuarzo de los nódulos de sílice (especialmente aquellos de la parte baja de la secuencia sedimentaria estudiada) puede deberse, al menos en parte, a los procesos de envejecimiento. Los autores se basan en la presencia de mosaicos de cuarzo con tamaño de cristales menores de 10  $\mu\text{m}$  y de pequeñas microesferas de sílice (Maliva y Siever, 1988) para considerar que en los nódulos de cuarzo existió un precursor opalino.

Uno de los trabajos más recientes sobre las rocas de la sílice en la Cuenca de Madrid es el de Bustillo y Alonso-Zarza (2007) en la zona de Paracuellos del Jarama. Se integra la secuencia de procesos pedogénicos y de diagénesis meteórica en el ambiente sedimentario. Los ambientes sedimentarios diferenciados son: 1) zonas distales de abanicos aluviales, 2) zonas de charca o *pond* y 3) zonas de margen lacustre. Se evalúa cómo influye el ambiente sedimentario en la formación de rocas de la sílice. El trabajo muestra la importancia de resolver las interacciones en la formación de los distintos minerales presentes para poder comprender la formación de las rocas de la sílice; y es además útil para obtener una visión general de los procesos que actuaron durante el relleno sedimentario de la Cuenca de Madrid.

## 5. SÍLICE Y ROCAS DE LA SÍLICE EN AMBIENTE CONTINENTAL

### 5.1. Introducción

En el estudio de las silicificaciones en ambiente continental es importante aclarar la diferencia entre diferentes términos (tabla 5.1).

TÉRMINOS DESCRIPTIVOS	
<b>Chert</b>	Término inglés de sílex.
<b>Ópalo</b>	<b>1)</b> Fase mineral constituida por sílice hidratada ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); <b>2)</b> Roca formada mayoritariamente por minerales opalinos, p. ej. ópalo A, ópalo CT, etc. (ver texto, p. 45-47)
<b>Roca de la sílice</b>	Término general para rocas constituidas por sílice libre ( $\text{SiO}_2$ ) en una proporción elevada. No implica mineralogía.
<b>Roca sílicea</b>	Término usado generalmente como sinónimo de "roca de la sílice". Aunque en sentido estricto puede incluir también a cualquier roca constituida por silicatos (p. ej. lutitas)
<b>Sílex</b>	Roca de la sílice constituida mayoritariamente por cuarzo. Puede tener cantidades menores de ópalo y moganita.
<b>Sílex opalino</b>	Roca de la sílice constituida por cuarzo y ópalo en cantidades importantes.
TÉRMINOS CON IMPLICACIÓN GENÉTICA	
<b>Roca de la sílice biogénica</b>	Roca de la sílice formada por procesos orgánicos, p. ej. estromatolito síliceo.
<b>Roca sílicea inorgánica</b>	Roca de la sílice formada por procesos inorgánicos, p. ej. arenisca cementada por cuarzo.
<b>Sedimento biosíliceo</b>	Sedimento formado en una alta proporción por restos de organismos con exoesqueleto síliceo, p. ej. diatomita (formada por frústulas opalinas de diatomeas). Si recristaliza se transforma en una roca biosílicea.
<b>Sedimento síliceo inorgánico</b>	Sedimento formado por sílice acumulada de forma inorgánica, ya sea física, p. ej. por retrabajamiento de silcretas, o química, p. ej. por precipitación directa en surgencias hidrotermales o más excepcionalmente en el fondo de lagos (Peterson y Von Der Borch, 1965)
<b>Silcreta</b>	Roca de la sílice inorgánica formada en ambiente edáfico o freático (ver texto).
<b>Sinter</b>	Depósito de rocas de la sílice formado en relación a surgencias de agua, ya sea hidrotermal o no.
PROCESOS	
<b>Silicificación</b>	Reemplazamiento de un sedimento o roca previos en un mineral o roca de la sílice por adición neta de $\text{SiO}_2$ .
<b>Envejecimiento</b>	Transformación paulatina de ópalo a cuarzo debida a procesos de deshidratación y recristalización (Williams y Crerar, 1985).

**Tabla 5.1.** Terminología relativa a rocas y sedimentos de la sílice usada en este trabajo.

El término silcreta fue introducido por Lamplugh (1902) para referirse a un sedimento detrítico cementado por sílice. Aquí consideramos como silcreta aquella roca que además de tener una proporción de sílice no detrítica importante (para hablar de silcreta *s.s.* según Summerfield (1983a) tendría que tener más del 85% de sílice) refleja unas condiciones genéticas particulares. Una silcreta implica una génesis superficial o subsuperficial —en ambiente edáfico o freático— y se produce por cementación y/o reemplazamiento de una roca, sedimento, suelo u otro material previo como resultado de procesos físico-químicos de baja temperatura (Summerfield, 1983a; Thiry, 1991).

## 5.2. Físico-química de la sílice

En este apartado vamos a tratar de resumir los principios básicos que gobiernan el microambiente en el que se forman las silicificaciones. Los procesos físico-químicos relacionados con la formación de rocas de la sílice son principios generales de química inorgánica que como tales se pueden encontrar en libros de química general (Ruiz-Sáenz *et al.*, 1994). Aspectos particulares de físico-química de la sílice se pueden encontrar en tratados de mineralogía (Iler, 1979; Heaney *et al.*, 1994) y geoquímica (Mackenzie, 2004).

La formación de minerales de la sílice está controlada por las reacciones que se producen en la interfase sílice-agua. En esta interfase los distintos polimorfos de la sílice interaccionan con agua o, más comúnmente, con una fase acuosa en la que puede haber sílice y otros componentes. En ambiente superficial estas reacciones (y las reacciones minerales en medio acuoso en general) están controladas en gran medida por aspectos de cinética química ya que prácticamente todas estas reacciones se rigen por procesos de desequilibrio y por tanto sólo pueden ser descritas a través de procesos cinéticos y termodinámicos (Dove y Rimstidt, 1994) (Tabla 5.2).

A continuación analizaremos los aspectos más importantes involucrados en la formación de minerales de la sílice. Las leyes de crecimiento cristalino, que constituyen un campo de investigación en sí mismo, se salen de los objetivos de esta tesis y no los veremos aquí.

### 5.2.1. Solubilidad

La solubilidad de la sílice en agua viene expresada por la ecuación:



que expresa la formación de ácido silícico a partir de sílice y agua. Para esta reacción se puede establecer que:

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} / a_{\text{SiO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad [2]$$

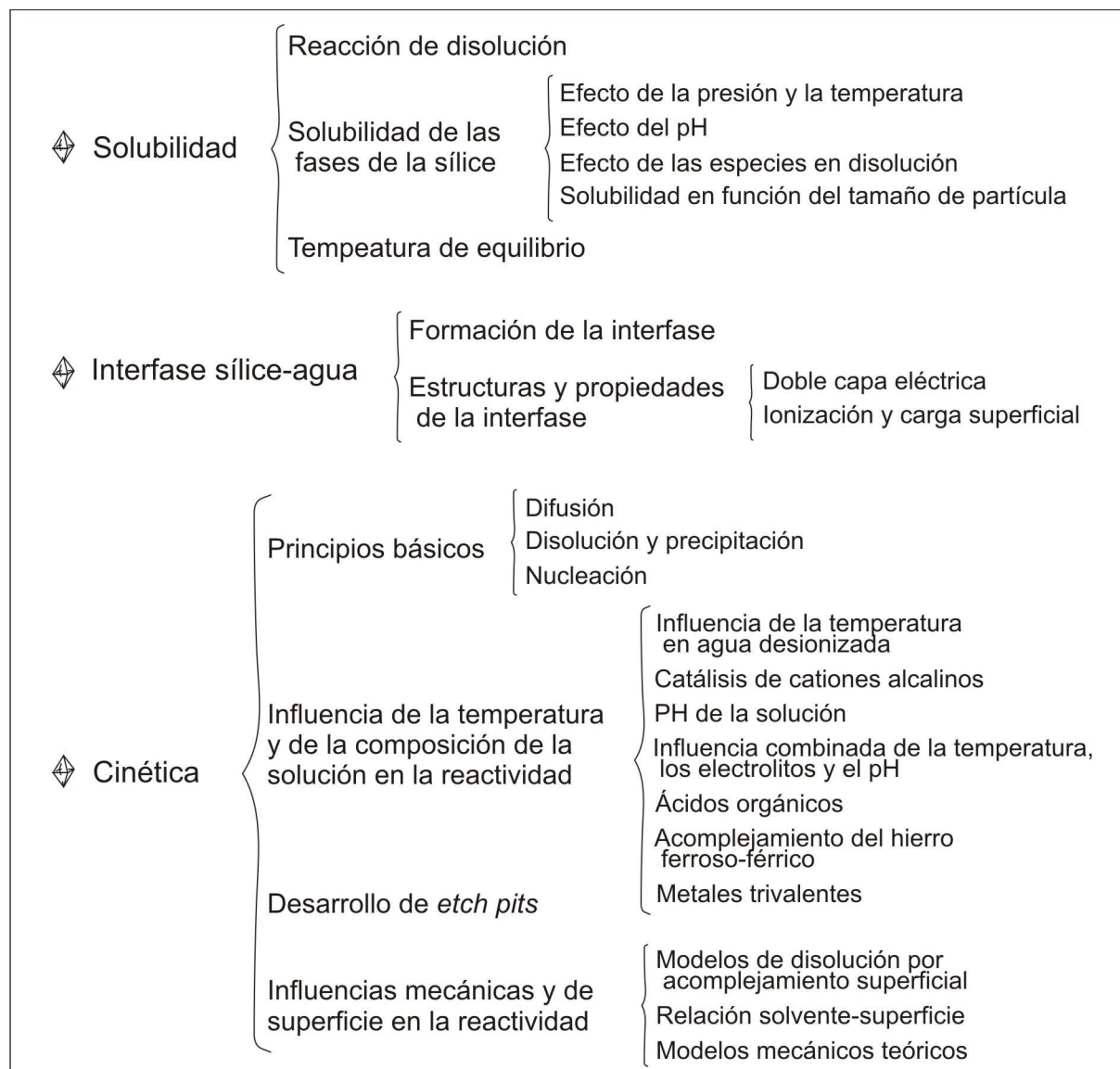
donde K es la constante de equilibrio y  $a$  la actividad de las distintas fases. Por convenio se acepta que las actividades de las sustancias sólidas y del agua son igual a uno, por lo que la expresión queda simplificada a:

$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad [3]$$

La ecuación 1 expresa de forma simplificada el problema, tal como exponen Dove y Rimstidt (1994) aunque para explicar el comportamiento de la sílice la aproximación es válida.

En sistemas en equilibrio K es igual a la constante del producto de solubilidad  $K_{\text{sp}}$ . Y si consideramos que la actividad de una sustancia en disolución es igual a su concentración, entonces:

$$K_{\text{sp}} \approx a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \approx [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad [4]$$



**Ta**bla 5.2. Aspectos básicos en el estudio de la interacción sílice-agua (Dove y Rimstidt, 1994)

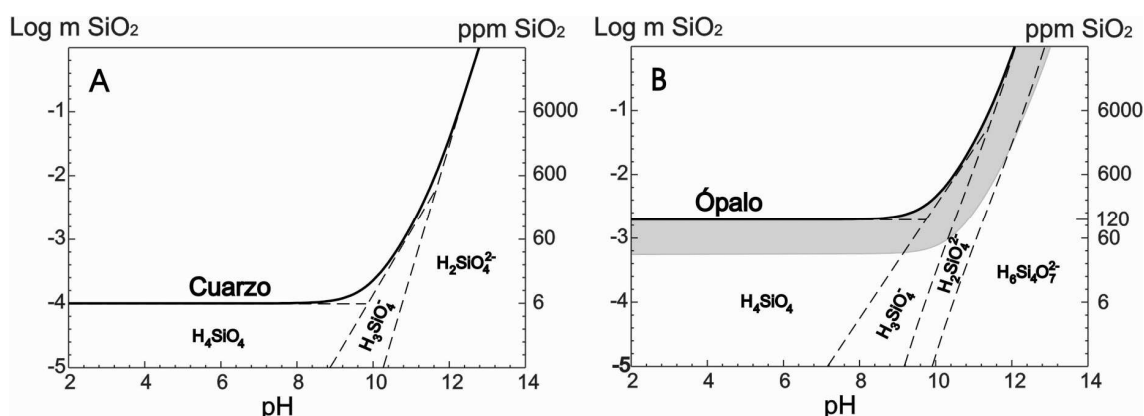
En sistemas que no están en equilibrio  $K$  es igual al producto de actividad iónica PAI. De esta manera podemos definir la tasa de sobresaturación ( $\Omega$ ) en sistemas en desequilibrio:

$$\Omega = \text{PAI} / K_{\text{sp}} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad [5]$$

La ecuación 5 demuestra que la  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  es lo que controla la sobresaturación (Williams *et al.*, 1985). Si el valor de  $\Omega = 1$  indica que el sistema está en equilibrio, si  $\Omega < 1$  la sílice se disuelve y si  $\Omega > 1$  la sílice precipita.

#### 5.2.1.1. Efecto del pH

El pH condiciona de manera importante la solubilidad de las distintas fases de la sílice. A partir de pH 8 la solubilidad del cuarzo y del ópalo comienza a subir rápidamente (Fig. 5.1).



**Fig. 5.1.** Curvas de solubilidad de la sílice en función del pH. **A)** Curva de solubilidad del cuarzo. Modificado de Kehew (2001). **B)** Curva de solubilidad del ópalo. La zona sombreada refleja las condiciones en las que las moléculas polimerizadas son una proporción importante de la solución. Modificado de Dove y Rimstidt (1994). Las líneas discontinuas marcan los campos en los que las distintas especies están presentes en la solución (nótese que en cada caso los autores dan valores diferentes y consideran especies distintas). La correspondencia entre los valores de Log m y los de ppm de SiO<sub>2</sub> está tomada de Williams y Crerar (1985).

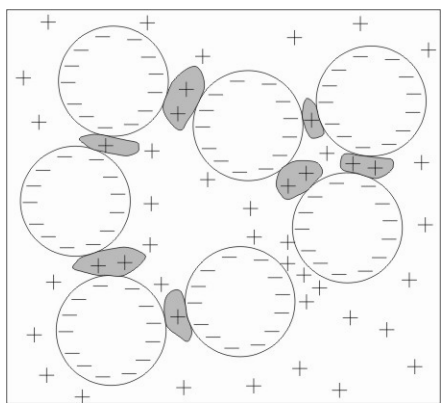
#### 5.2.1.2. Efecto de otras sustancias en disolución

La presencia de distintos compuestos en una solución silícea puede producir la disminución de la solubilidad de la sílice mediante procesos de polimerización (unión de moléculas o polímeros mediante enlaces químicos) o procesos de condensación (floculación de partículas mediante fuerzas electrostáticas).

Un control importante en la solubilidad de la sílice es la presencia de sales. Cuando la concentración de sales de una solución aumenta, la solubilidad de la sílice disminuye de forma constante. En una solución saturada con MgCl la solubilidad de la sílice disminuye 10 veces y 2.5 veces en soluciones saturadas con NaCl. Los sulfatos actúan de forma similar en la solubilidad de la sílice (Marshall, 1980; Marshall y Warakowski, 1980; Thiry, 1997).

Los cationes metálicos disminuyen la solubilidad de la sílice ya que favorecen la condensación por coagulación y floculación, especialmente a pH básico (Allen y Matijevic, 1970). Las cargas superficiales negativas de las partículas de sílice (ver apartado 5.2.2. Polimerización) se ven compensadas por las cargas de los cationes metálicos, lo que facilita los procesos de agregación de partículas (Fig. 5.2). La disolución de sales es una fuente de cationes metálicos. Por ejemplo al añadir una pequeña cantidad de sal común NaCl en una solución coloidal de sílice, la sal se disolverá y la presencia de cationes de Na<sup>+</sup> favorecerá la formación de un gel de sílice. Esta baja solubilidad de la sílice en presencia de sales explica por qué los depósitos evaporíticos son tan favorables para la silicificación: si se mezcla una salmuera con agua dulce que contiene una cantidad relativamente alta de sílice en disolución, se podrá formar un agua sobresaturada en sílice con potencial para precipitar.

Dove y Rimstidt (1994) también coinciden en que los metales di y trivalentes disminuyen la solubilidad (favorecen la condensación) de muchos de los polimorfos de la sílice. Los cationes metálicos más abundantes en la naturaleza son Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup>, aunque en bajas concentraciones para los rangos de pH que se dan en la mayoría de las aguas naturales. Otros cationes que disminuyen la solubilidad de la sílice son Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup> y Ga<sup>3+</sup>.



**Fig. 5.2.** Partículas de sílice, con carga superficial negativa pueden ser floculadas por complejos hidroxílicos —en color gris— (e.g.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) o por otras partículas con carga positiva (e.g.  $\text{H}^+$  o polielectrolitos catiónicos). Modificado de Williams y Crerar (1985) tras Iler (1979).

Estimaciones del efecto del aluminio establecen que su presencia disminuye entre tres y ocho veces la solubilidad de la sílice (Hurd, 1973). Hay algunos trabajos que para comprender la influencia del aluminio en la reactividad y en la tasa de reacción de la sílice estudian la geoquímica superficial de las partículas y la cinética cuantitativa a temperaturas baja e hidrotermal (Dove *et al.*, 1994).

Thiry (1997) después de Morris y Fletcher (1987) explica que la presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$  acomplejados en la superficie del cuarzo disminuye su solubilidad, pero un paso a condiciones más oxidantes en el medio y el paso a  $\text{Fe}^{3+}$  produciría la descomposición de los complejos  $\text{Fe}^{2+}/\text{Si}$ , lo que puede originar una solubilidad del cuarzo hasta diez veces mayor, llegándose a alcanzar la solubilidad de la sílice amorfa.

Moléculas orgánicas del tipo de los polielectrolitos catiónicos (polímeros que contienen múltiples grupos funcionales con carga positiva) también pueden favorecer la condensación de sílice (Iler, 1971). La coagulación se produce por adsorción del polímero de carga positiva en la superficie de la partícula de ácido silícico, lo que reduce la repulsión electrostática interpartícula y favorece la condensación de los polímeros de sílice (Fig. 5.2). Polímeros de cadena larga también pueden causar este efecto coagulante (Coradin y Lopez, 2003).

Las sustancias que acabamos de describir producen la condensación debido a interacciones electrostáticas y son el principal mecanismo de activación en la precipitación de la sílice. Sin embargo también puede ocurrir la polimerización mediante una sustitución nucleofílica (que como se verá en el apartado 5.2.2 Polimerización implica la formación de un enlace covalente) catalizada, por ejemplo, por el átomo de nitrógeno de los grupos amino ( $2\text{HN}^-$ ,  $\text{HN}^{2-}$  o  $\text{N}^{3-}$ ) de moléculas orgánicas (Clark *et al.*, 1957). El proceso de polimerización de la sílice también puede activarse debido a la formación de puentes de hidrógeno entre la especie silicatada y la cadena principal de un polímero orgánico (Clark *et al.*, 1957).

Algunas poliaminas (p. ej. serina, lisina o ácido aspártico) pueden tener un efecto de aceleración del proceso de polimerización, en lugar de favorecer la coagulación de partículas (Coradin y Livage, 2001). Los monómeros o pequeños oligómeros se adsorben en los grupos amino, induciendo así la precipitación de la sílice.

Las partículas pueden flocular entre sí para formar partículas mayores por medio de la polimerización de alcóxidos (ROM, donde M es un metal) en presencia de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) (Stöber *et al.*, 1968). La presencia de polímeros como la celulosa induce la formación de

partículas de menor tamaño que en ausencia de celulosa. Así, en presencia de celulosa se forman partículas de unos 4 nm integradas por catecoles, mientras que en ausencia de celulosa los catecoles forman partículas mayores, de 2-14 nm (Perry y Lu, 1992). Aunque existen abundantes trabajos al respecto (Coradin y Lopez, 2003) aun no se ha establecido una explicación concluyente sobre el control de los polímeros en el tamaño de partícula.

Los ácidos orgánicos incrementan la tasa de disolución del cuarzo, especialmente a pH neutro (Bennett *et al.*, 1988). La presencia de citrato (forma iónica del ácido cítrico) en el agua se comprobó que producía una tasa de disolución del cuarzo diez veces superior que en agua pura, acompañado de una solubilidad aparente del cuarzo un 100% superior, posiblemente debido a la formación de complejos. Se ha demostrado que los silicatos forman complejos estables en agua al unirse con un polialcohol y que estos complejos juegan un papel esencial en la absorción y transporte biológicos del silicio y en la diagénesis (Kinrade *et al.*, 1999). También se ha sugerido que el transporte del silicio en disolución en las plantas involucra grupos catecoles de silicio (Simpson y Volcani, 1981), los catecoles son importantes grupos orgánicos en biología en el que hay dos grupos hidroxilo OH unidos al anillo del benceno C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

#### 5.2.1.3. Efecto del tamaño de partícula

Las partículas de sílice con alta superficie específica (medida en m<sup>2</sup>/g) son más solubles que las de baja superficie específica, según muestran de forma experimental y teórica Williams *et al.* (1985). También consideran que el aumento de solubilidad que corresponde a un aumento de superficie específica es mayor en el cuarzo que en el ópalo CT y aún menor en el ópalo A. Lo que significa que la solubilidad disminuye al aumentar el tamaño de partícula (Dove y Rimstidt, 1994), y afectará más a las especies menos solubles.

#### 5.2.1.4. Efecto de la temperatura

Al igual que en muchas otras reacciones un incremento de la temperatura también incrementa la tasa de polimerización (Iler, 1979). La solubilidad de todas las fases silíceas aumenta con la temperatura, por ejemplo, la solubilidad del cuarzo sube hasta unas 750 ppm a 350°C (Crerar y Anderson, 1971). El principal efecto de la temperatura en una solución de sílice es la disminución de la tasa de sobresaturación relativa y aumentar la tasa de reacción (p. ej. de las reacciones diagenéticas). El incremento de la tasa de reacción con la temperatura es exponencial, según se recoge en la ecuación de Arrhenius (Williams y Crerar, 1985).

#### 5.2.1.5. Efecto de la presión

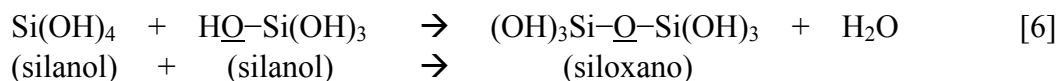
El incremento de presión también aumenta la solubilidad de la sílice (Volosov *et al.*, 1972; Iler, 1979), sin embargo la influencia que ejerce es pequeña en comparación con la de la temperatura y en los sistemas superficiales puede ser ignorada (Williams y Crerar, 1985).

### 5.2.2. Polimerización

El ácido ortosilícico neutro H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> está presente sólo en soluciones acuosas diluidas (con [Si] < 100 ppm) a temperatura ambiente y con pH comprendido entre 2 y 10 (Iler, 1979). Especies aniónicas silicatadas como H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> y H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> están presentes a pH superiores a 9 (Baes y Mesmer, 1974). En la figura 5.1 se han presentado las curvas de solubilidad del cuarzo y el ópalo en función del pH y la concentración de sílice.



Cuando la concentración de ácido monosilícico (incluyendo todas las especies:  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , etc.) alcanza el punto de sobresaturación se produce la polimerización, formándose dímeros (Greenberg y Sinclair, 1955). La formación del dímero conlleva una sustitución nucleofílica (en la que se genera un enlace covalente), creándose un grupo siloxano  $\text{Si-O-Si}$  a partir de dos grupos silanol  $\text{Si-OH}$ , e implica la liberación de una molécula de agua (Iler, 1979):



En principio este proceso puede tener lugar entre dos moléculas neutras de ácido monosilícico  $\text{Si(OH)}_4$  (ecuación 6) pero la reacción es muy lenta ya que implica la formación de dímeros con silicio pentacoordinado. Sin embargo, la presencia de una molécula cargada (que incluye un oxígeno nucleofílico, es decir con un par de electrones solitarios) acelerará la reacción. La formación posterior de dímeros, trímeros y oligómeros se produce de manera análoga. Los oligómeros que se forman tienen una estructura condensada, no lineal, lo que da lugar a la formación de nanopartículas coloidales de 2-3 nm (ver Figs. 5.3 A y 5.4).

Durante la formación de oligómeros por enlaces nucleofílicos la sustitución de los grupos silanol  $\text{Si-OH}$  por grupos siloxano  $\text{Si-O-Si}$  aumenta el carácter electrofílico de los átomos de silicio, por lo que los átomos de silicio pasan a constituir sitios preferentes de adsorción de iones u otras moléculas. El aumento del carácter electrofílico del silicio hace que el PZC sea muy bajo, próximo a  $2 \pm 0.5$  (Parks, 1965) —PZC es el punto de carga cero en sus iniciales en inglés y refleja el pH al que las moléculas no tienen carga superficial residual debido a su compensación con cationes  $\text{H}^+$ —. Este bajo PZC representa un aspecto esencial en la polimerización de la sílice, debido a esta carga negativa en la gran mayoría de ambientes naturales hay repulsión entre las partículas de sílice y entre las partículas y otras superficies de sólidos silíceos. La figura 5.2 refleja cómo la repulsión puede ser compensada por medio de partículas de carga positiva como por ejemplo complejos hidroxílicos (Williams y Crerar, 1985).

El proceso de polimerización en soluciones saturadas respecto a la sílice amorfa se ha descrito que ocurre en tres etapas diferentes (Iler, 1979; Perry y Keeling-Tucker, 2000): 1) Oligomerización de monómeros para formar núcleos de un tamaño crítico; 2) Crecimiento espontáneo de los núcleos para formar partículas esféricas; y 3) Agregación de esferas para formar cadenas ramificadas o estructuras en precipitados complejos.

En los sistemas naturales no hay evidencias importantes de que en condiciones de saturación (o próximas) existan monómeros o polímeros de bajo peso molecular, pero sí partículas de mayor tamaño. Se ha demostrado que por debajo de  $130^\circ\text{C}$  en soluciones ligeramente sobresaturadas o incluso subsaturadas no existen ni dímeros ni tetrámeros (Weill y Bottinga, 1970).

En una solución sobresaturada en el medio natural (donde ya existen nanopartículas polimerizadas) se pueden dar tres mecanismos de polimerización inorgánica de la sílice (Williams y Crerar, 1985): 1) Floculación de partículas de tamaño coloide por la presencia de cationes que compensan la carga superficial; 2) Polimerización catalizada por la presencia de iones hidroxilo, ya sea asociándose al silicio ( $\text{SiOH}$ ) o a otro metal ( $\text{MOH}$ , donde M suele ser

Mg, Al, Fe, Mn o Zn); 3) La depolimerización de polímeros menores es una fuente de monómeros que se pueden volver a polimerizar a partículas síliceas mayores. Este último proceso está involucrado en el de *Ostwald ripening*, en el crecimiento de microfósiles síliceos y en procesos industriales. La ecuación de Freundlich-Ostwald lo relaciona con la existencia de partículas de pequeño tamaño y/o alta carga superficial (Williams *et al.*, 1985).

#### 5.2.2.1. Tasa de polimerización

Icopini *et al.* (2005) establecieron que para una temperatura constante durante los momentos iniciales del proceso de polimerización (primera etapa descrita en el apartado 5.2.2. Polimerización) la tasa de polimerización de la sílice (R) sigue una reacción de cuarto orden:

$$R = k_4 [\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 \quad [7]$$

Donde la constante de la reacción  $k_4$  (en  $\text{milimoles}^{-3} \times \text{s}^{-1}$ ) —y por tanto también R— aumenta linealmente con el pH según la ecuación:

$$\log k_4 = m \text{ pH} + \log k_0 [\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 \quad [8]$$

Donde  $k_0$  es la constante de la reacción a pH 0 y  $m$  es una constante empírica.

A partir de su estudio Icopini *et al.* (2005) consideran que una tasa de reacción de cuarto orden en los momentos iniciales del proceso puede corresponder a la formación inicial de tetrámeros, con los cuatro núcleos de sílice en disposición cíclica. Sus resultados también apoyan la idea de que las nanopartículas pueden estar presentes incluso cerca del punto de equilibrio con la sílice amorfa en soluciones naturales con pH ácido o con pH básico y fuerza iónica (FI) baja. La FI es la concentración de todos los iones presentes y en medios naturales puede relacionarse con la salinidad.

Estos autores también observan que la velocidad de polimerización aumenta: 1) al incrementar la concentración inicial de sílice; 2) al aproximarse el pH a valores neutros (independientemente de la FI); y 3) al aumentar la FI de la solución. Indican también que partiendo de unos mismos valores de pH y de concentración de sílice la concentración de sílice que permanece sin polimerizar al final de la reacción (una vez que se alcanza el *steady-state*) es independiente de la FI.

La sílice polimeriza rápidamente incluso en soluciones ligeramente sobresaturadas y por tanto soluciones coloidales de sílice permanecen estables muy por debajo de la concentración de equilibrio de la sílice amorfa (Iler, 1979). Recientemente se ha comprobado a partir de modelos cinéticos que la proporción de nanopartículas (2-3 nm) puede representar un alto porcentaje (hasta un 65%) del total de la sílice disuelta en soluciones con pH ácido (3-4) independientemente de la fuerza iónica (FI) de la solución y también en soluciones con pH neutro y FI baja (Conrad *et al.*, 2007).

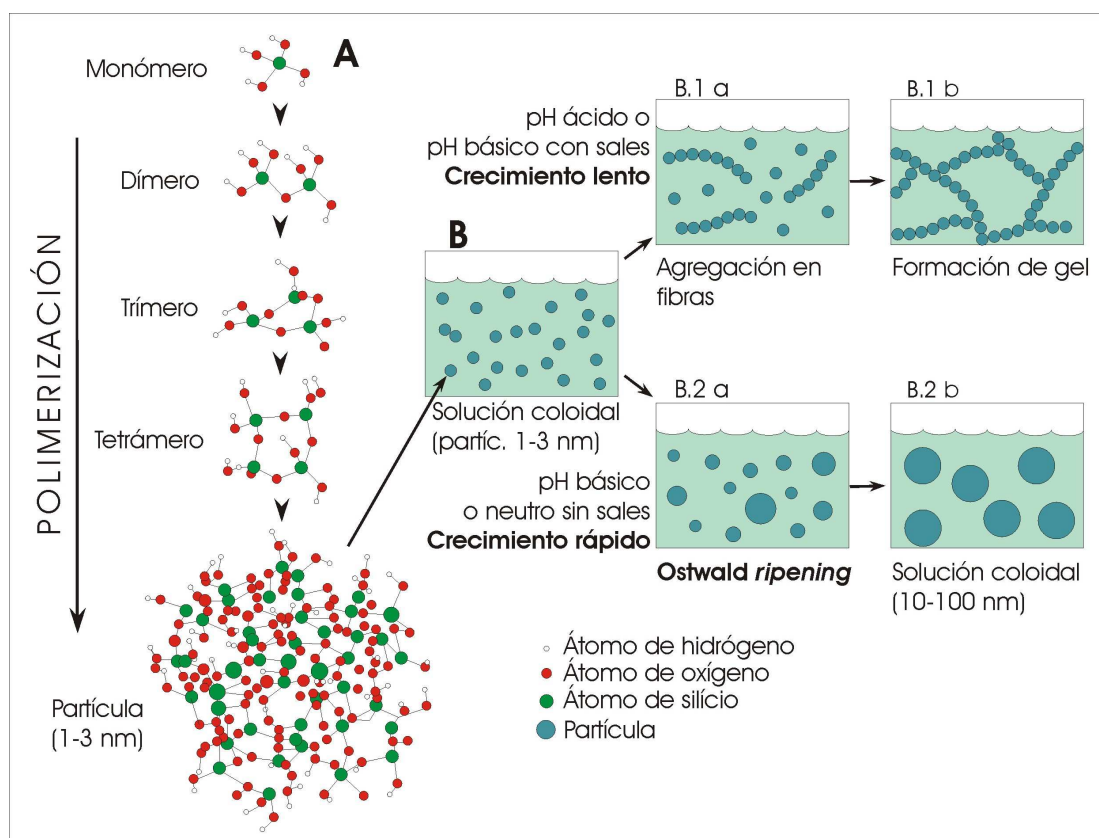
Coradin y Lopez (2003) exponen que el mínimo valor de la tasa de polimerización se obtiene a pH = 2 (PZC) y que por encima de este pH la tasa de reacción incrementa rápidamente con la concentración del ácido silícico. Por ejemplo, a pH = 7 y 25°C, una disolución 0.5 molal de ácido silícico forma un gel en 5 minutos. Mientras que una disolución

un 20% más diluida (0,1 molal) es un 1.000-3.000% más lenta (tarda varias horas en comenzar).

### 5.2.2.2. Polimerización y condensación

El pH, la fuerza iónica y la concentración de sílice controlan la polimerización de los monómeros de sílice y la formación de nanopartículas; mientras que el pH controla en gran medida la estabilidad de las nanopartículas (Conrad *et al.*, 2007).

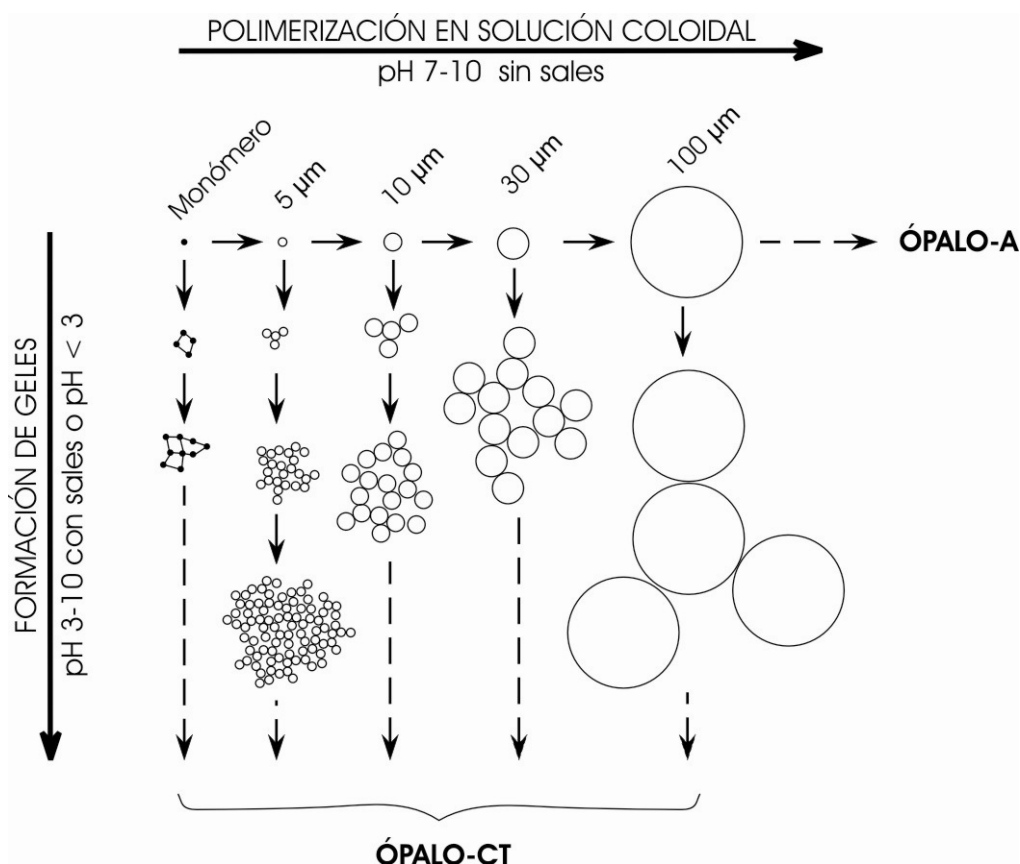
En medios ácidos las nanopartículas de sílice están débilmente ionizadas (gran parte de su carga superficial está compensada por los protones  $H^+$  presentes en el medio), por lo que se polimerizan lentamente y dan lugar a partículas pequeñas y homogéneas (Fig. 5.3 B). En este ambiente de difícil polimerización sólo existen fuerzas electrostáticas débiles entre las partículas y los movimientos brownianos permiten los choques entre ellas. Si el tiempo de contacto entre las partículas es suficiente, se forman enlaces siloxanos entre grupos silanol (ecuación [1]) y las partículas quedan unidas de forma rígida (Iler, 1979). Los efectos estéricos (aquellos derivados de la distribución espacial de los átomos en las moléculas) y de las cargas electrostáticas hacen que las partículas se agreguen formando cadenas (Fig. 5.3 B.1 a). Cuando las cadenas son suficientemente largas pueden unirse otras partículas en los laterales y se forma una red tridimensional en la que los huecos están llenos de agua, es decir, un gel (Fig. 5.3 B.1 b) (Coradin y Lopez 2003).



**Fig. 5.3.** Evolución de la sílice en disolución acuosa al aumentar la polimerización. **A)** Polimerización de las moléculas de sílice desde el monómero de ácido silícico hasta la formación de una partícula coloidal de 1-2 nm de estructura no lineal. El esquema representa moléculas neutras (pH = 2). **B)** Evolución de una solución coloidal de partículas de sílice en función del pH. B.1 a y b: con pH < 7 se forma un gel. B.2 a y b: con pH > 7 se forman partículas de mayor tamaño que permanecen en forma de solución coloidal. Modificado de Coradin y Lopez (2003).

En medios neutros o ligeramente básicos las partículas de sílice están fuertemente ionizadas y la polimerización es rápida. En un primer momento se forman muchas partículas de pequeño tamaño (Fig. 5.3 B). Posteriormente las partículas crecen en tamaño y disminuyen en número según en el proceso de *Ostwald ripening* (Iler, 1979; Williams y Crerar, 1985) y de esta forma se generan una pocas partículas de gran tamaño, disminuyendo la energía interna del sistema (Fig. 5.3 B.2 a). Este proceso en el que las partículas grandes crecen a costa de las pequeñas está controlado por procesos de disolución-reprecipitación a escala de coloide. Algunos polímeros ( $< 1-3$  nm) se disuelven para después volver a unirse a la superficie de las partículas mayores (Williams y Crerar, 1985). Las partículas crecen hasta tamaños del orden de 10-100 nm (Coradin y Lopez, 2003, Douglas, 2005) y en todo momento permanecen formando una solución coloidal, no hay formación de gel (Fig. 5.3 B.2 b).

El crecimiento de redes tridimensionales de geles por condensación de partículas silíceas en medios básicos con alta concentración de sales (alta FI) o en medios ácidos está relacionado, según Williams y Crerar (1985), con la formación de ópalo CT (flechas verticales en la Fig. 5.4); Mientras que la polimerización por *Ostwald ripening* en medios básicos sin sales da lugar, según los mismos autores, a la formación de ópalo A (Fig. 5.4, flechas horizontales). Si las partículas tienen tamaños homogéneos y forman un empaquetado denso se formará ópalo A<sub>G</sub> precioso (ver apartado 5.3. Mineralogía de las rocas de la sílice).



**Fig. 5.4.** Comportamiento de la sílice en soluciones saturadas respecto a la sílice amorfa. En soluciones con pH básico y baja concentración de sales las partículas crecen en tamaño y decrecen en número (*Ostwald ripening*), se forma ópalo A. En soluciones con pH ácido o con pH básico y alta concentración de sales se forman agregados tridimensionales de sílice, se forma ópalo CT (sin necesidad de un precursor de ópalo A). Modificado de Williams y Crerar (1985) tras Iler (1973).

### 5.2.2.3. Tamaño y forma de partícula

El tamaño de las partículas está controlado, como ya hemos visto, por aspectos como el pH, la fuerza iónica y la concentración de sílice. Siendo de mayor tamaño (y crecimiento más rápido) las partículas que se forman en una solución con pH mayor que 7 (pero no mayor que 9, ya que por encima de este valor aumenta mucho la solubilidad), FI baja (que permite la polimerización, al no producirse la agregación de partículas por medio de cationes) o alta concentración de sílice. Así, por ejemplo, al añadir sales (aumentando la FI) en una solución con baja concentración de sílice disminuirá la solubilidad (aumenta la aglutinación) y el tamaño de las partículas. La explicación de este efecto es que las partículas se unen entre sí por medio de los cationes interpartícula (disminución de la solubilidad) y las partículas grandes se depolimerizan debido a la presencia de muchos cationes en la solución (disminución del tamaño de partícula, compárense en la Fig. 5.4 cómo se comportan las partículas en presencia y en ausencia de sales). Podemos decir pues que la adición de sales a una solución homogeniza el tamaño de partículas. Sin embargo, si se añaden monómeros de sílice los monómeros se polimerizan en la superficie de las partículas e incrementan su tamaño (Coradin y Lopez, 2003 tras Iler, 1979).

### 5.2.3. Nucleación

El proceso de nucleación controla el crecimiento de las distintas fases minerales y depende de la energía libre superficial ( $\sigma$ ) del sólido que se forma. Un alto valor de  $\sigma$  conlleva bajas tasas de nucleación. Como la  $\sigma$  del cuarzo es mayor que la del ópalo amorfo, será más difícil nuclear cuarzo que ópalo. Debido a esto es por lo que a partir de una solución con alta concentración de sílice precipita ópalo y no cuarzo (Dove y Rimstidt, 1994). En general las fases más solubles tienen menor energía libre superficial, por ello se forman antes y tienden a transformarse en fases con mayor  $\sigma$ , menos solubles y más estables.

La nucleación cristalina puede ser de dos tipos dependiendo de la concentración de la solución que la genera: homogénea o heterogénea. Una alta sobresaturación provocará la nucleación dentro del seno de la solución y la nucleación homogénea del sólido, mientras que una baja tasa de sobresaturación limita la nucleación a los puntos de nucleación generados durante el crecimiento cristalino produciéndose la nucleación heterogénea (Delmas *et al.*, 1982).

### 5.2.4. Difusión iónica

Los procesos de difusión iónica generan gradientes desde los puntos de alta concentración a las zonas donde la concentración es menor (tanto para la sílice como para cualquier compuesto químico). Este gradiente tiene valores relativamente estables en los extremos y un tránsito gradual entre ellos. Por ejemplo, el gradiente de sílice será máximo a cierta profundidad de un sedimento marino rico en elementos biosilíceos e irá disminuyendo progresivamente hasta alcanzar un valor bajo en la interfase agua-sedimento (Williams *et al.*, 1985). Hurd (1973) calculó una tasa de difusión de 0.0041 moles de sílice por  $\text{cm}^2$  cada 1000 años para los sedimentos del fondo del Océano Pacífico, este valor da una idea de la lentitud de los procesos de difusión. Sin embargo estos procesos pueden ser determinantes en los procesos diagenéticos de silicificación (Thiry y Ribet, 1999). Un buen ejemplo de silicificación controlada por procesos de difusión es el estudio de McBride *et al.* (1999) en

nódulos esféricos de sílice con estructura concéntrica y distribuidos de manera regular (con espaciados de 2-3 m) en los carbonatos de la Formación Drunka, en Egipto.

### 5.2.5. Adsorción

La adsorción de sílice en la superficie de otras moléculas está facilitada por su bajo PZC, que le confiere una alta carga superficial negativa. La adsorción de sílice en la superficie de sólidos con alta área superficial, como pueden ser las arcillas, disminuye la concentración de sílice en solución (Williams *et al.*, 1985). Siever y Woodford (1973) demuestran que algunas arcillas como la caolinita, la illita o la montmorillonita pueden disolverse para aumentar la concentración de sílice en soluciones con baja concentración de sílice pero también pueden retirar sílice de la solución por adsorción. Maynard (1975) también relaciona la caída en la disminución de sílice disuelta con su sorción por la caolinita.

La cantidad total de sílice que puede ser adsorbida en un sistema depende de la superficie específica de los sólidos que adsorben, de su abundancia y de la proporción relativa sólido/líquido. Por estos motivos la cantidad de sílice adsorbida (y retirada de la solución para pasar a formar parte de la fase sólida) puede ser muy alta en ambientes con gran cantidad de arcillas (Williams *et al.*, 1985).

### 5.2.6. Neoformación de silicatos

La formación de rocas de la sílice se verá dificultada en el caso de que las concentraciones de iones presentes en el medio permitan la formación de otros silicatos, como arcillas u zeolitas, y disminuya así la concentración de sílice. La formación de rocas de la sílice requerirá pues que las tasas de crecimiento y nucleación de otros minerales sea menor que las de las especies silíceas (Williams *et al.*, 1985).

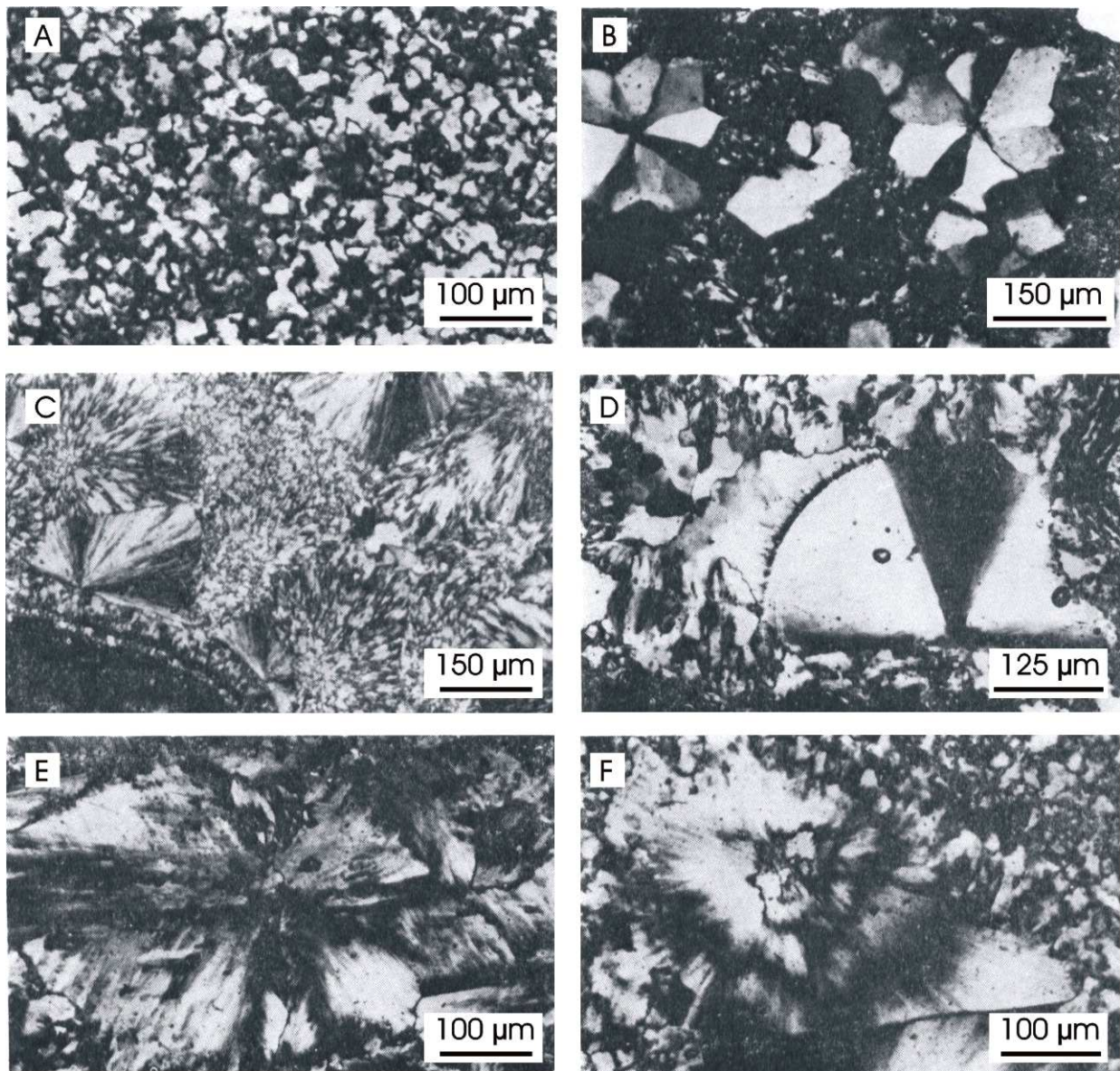
## 5.3. Mineralogía

Las rocas de la sílice suelen clasificarse en función de su mineralogía como cuarcíferas u opalinas, según cuál se el mineral dominante. Como ya hemos dicho la proporción de sílice necesaria para hablar de roca silícea puede ser baja, por lo que frecuentemente los minerales que forman la roca caja están también presentes en la roca silícea como relictos. El cuarzo y el ópalo son los principales minerales que forman las rocas de la sílice, pero existen distintas variedades de ambos. Smith (1998) hace una buena descripción de los principales minerales de la sílice (también llamados polimorfos, fases o variedades dependiendo del caso). Veamos una descripción de estos minerales enfocada al tema que nos ocupa:

- **Cuarzo:** Es el mineral de la sílice más común en la naturaleza y muy frecuente en las rocas de la sílice. Los grupos  $\text{SiO}_2$  forman una red cristalina de simetría hexagonal y en las rocas de la sílice suele presentarse como cristales aislados o formando un mosaico macro ( $> 35 \mu\text{m}$ ), meso ( $20\text{-}35 \mu\text{m}$ ) o microcristalino ( $< 25 \mu\text{m}$ ) (Fig. 5.5 A). También puede organizarse en rosetas (Fig. 5.5 B) y en estructuras fibrosas denominadas en general calcedonias. Existen varios tipos de formas fibrosas: calcedonita, cuarcina, lutcita y formas mixtas (Fig. 5.5 C-F), que se distinguen al microscopio óptico según el signo de la elongación. La elongación expresa la relación entre los índices de refracción



del cristal y sus dimensiones. La elongación con signo positivo se da cuando el rayo lento coincide con la dirección de alargamiento del cristal (en nuestro caso de la fibra). La elongación negativa se da cuando el rayo rápido coincide con la dirección de alargamiento del cristal (fibra).



**Fig. 5.5.** Fotos de distintas variedades de cuarzo. A) Cuarzo en mosaico mesocristalino. B) Cuarzo en roseta. C) Calcedonita. D) Cuarcina. E) Lutecita. F) Formas mixtas. Modificado de Bustillo (1976b).

- **Calcedonita:** Variedad fibrosa del cuarzo que al microscopio óptico muestra elongación negativa o del tipo *length fast*, en la que el “rayo rápido” cristalográfico de los cristalitos de cuarzo es paralelo a la fibra y por tanto al introducir la placa de yeso en el microscopio óptico se ve color amarillo (sustracción de retardos) en los cuadrantes superior derecho e inferior izquierdo de la estructura fibrosa. Esto quiere decir que el eje “c” de los cristales (y la dirección de vibración del rayo lento) es perpendicular a la dirección de la fibra (Bustillo, 1976b). Al microscopio óptico se ve una cruz isogira (cruz negra que aparece al cruzar nícoles en las estructuras fibrosas esféricas) de bordes difusos (Fig. 5.5 C).

La *calcedonita helicoidal* o *cebraica* es una variedad en la que la posición de los cristalitos de cuarzo (aun manteniéndose perpendiculares a la fibra) va girando progresivamente a lo largo de la fibra. Esta disposición se traduce en que en lugar de una cruz isogira se observan bandas oscuras concéntricas correspondientes a las zonas en las que los cristales de cuarzo están dispuestos en perpendicular a la platina del microscopio (Fig. 5.5 F).

- **Cuarcina:** Variedad fibrosa del cuarzo con elongación positiva o del tipo *length slow* en la que el “rayo lento” de los cristalitos de cuarzo es paralelo a la fibra y por tanto al introducir la placa de yeso en el microscopio hay color azul (adición de retardos) en los cuadrantes superior derecho e inferior izquierdo. Lo que significa que el eje “c” del cristal (y la dirección de vibración del rayo lento) es paralelo a la dirección de la fibra (Bustillo, 1976b). Al microscopio óptico se ve una cruz isogira de bordes netos (Fig. 5.5 D).
- **Lutecita:** Variedad fibrosa del cuarzo en la que el eje “c” de los cristalitos de cuarzo forman un ángulo de 29° con la dirección de la fibra (Bustillo, 1976b). Al microscopio óptico se ve una cruz isogira de “bordes aserrados” y zonas entrecruzadas en los diferentes cuadrantes (Fig. 5.5 E).
- **Cristobalita:** Es un polimorfo de la sílice característico de alta temperatura (cristobalita-β) pero que también puede formarse a baja temperatura (cristobalita-α) si se dan las condiciones apropiadas en el flujo acuoso que genera el crecimiento cristalino y hay presencia de agentes estabilizadores, como elementos alcalinos o alcalino-térreos (Smith, 1998). Es común que presente numerosos defectos de apilamiento en la estructura cristalina, que hacen que se asemeje a la tridimita.
- **Tridimita:** En los medios sedimentarios se encuentra relacionada con la cristobalita formando el ópalo CT. En ensayos de laboratorio se ha visto que su formación se ve favorecida por la presencia de elementos alcalinos, por lo que es de suponer que ocurra lo mismo en la naturaleza (Smith, 1998).

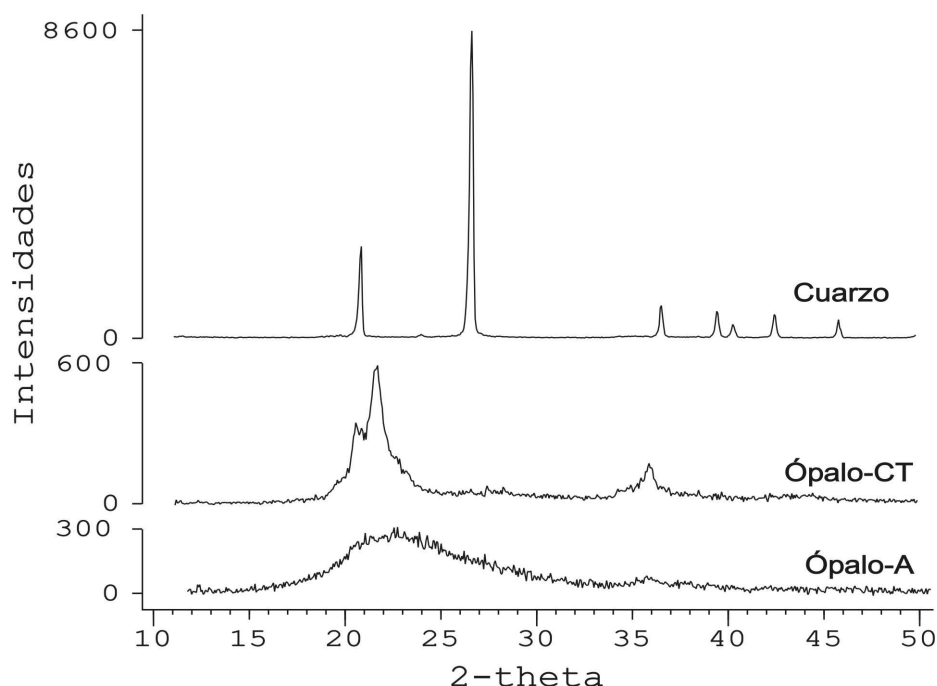
*Cristobalita* y *Tridimita* en sus variedades de baja temperatura se pueden dar asociadas en medios sedimentarios, formando las fases opalinas que se describen más adelante.

- **Moganita:** A pesar de que sólo recientemente se ha incluido como mineral, podría ser bastante abundante en la naturaleza, especialmente asociado a formas fibrosas y microcristalinas del cuarzo. Su estructura es parecida a la del cuarzo, aunque con apreciables diferencias (Smith, 1998). En DRX se aprecia un hombro en la parte de los ángulos bajos del pico principal del cuarzo y un segundo pico en torno a los 20° 2θ (Bustillo, 2002).
- **Ópalo:** Es un término general y el único aceptado por la Asociación Internacional de Mineralogía, hace referencia a una composición de  $\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$ , donde n es un valor entre 0.5 y 2, el contenido en agua puede ser llegar al 30% en peso. Está formado por microesferas de 2-5 nm que pueden estar organizadas en lepiesferas de 15-25 μm (Smith, 1998). Jones y Segnit (1971) propusieron su clasificación en ópalo A, ópalo CT y ópalo



C en función de sus espectros de difracción de rayos-X. En microscopía óptica es isótropo, por lo que es negro con los polarizadores a 90° (nícoles cruzados), aunque las distintas subespecies y las impurezas que incluyen pueden hacer que presente cierto grado de anisotropía.

- **Ópalo A:** Ópalo amorfo, sin ordenamiento o estructura interna, es decir los grupos  $\text{SiO}_2$  y las moléculas de agua están organizados de manera aleatoria en el espacio. Puede ser de origen biogénico cuando constituye el componente esquelético de organismos biosilíceos como frústulas de diatomeas y espículas de esponjas. También puede ser un precipitado inorgánico. En DRX muestra una banda aproximadamente entre los 19 y 25° 2 $\theta$ , que cuando hay cierto grado de ordenamiento refleja pequeños picos alrededor de 22° 2 $\theta$ , y un segundo pico ancho en torno a 40-50° 2 $\theta$  (Fig. 5.6).

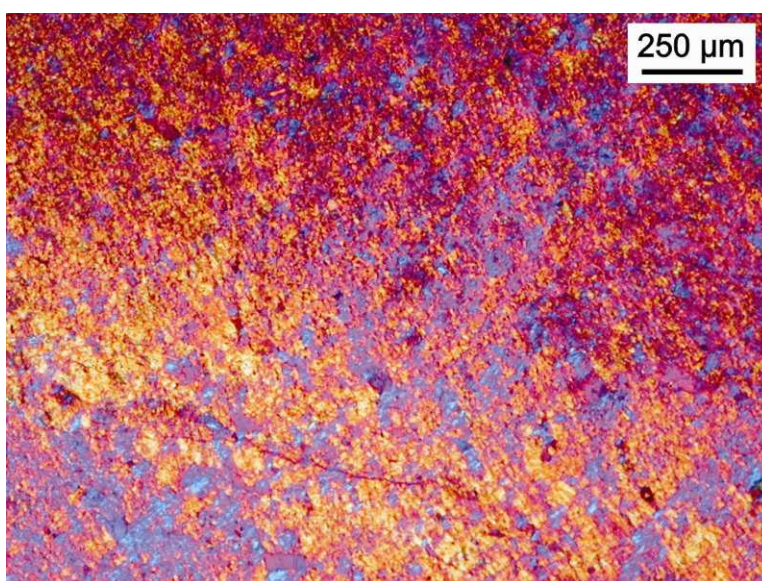


**Fig. 5.6.** Difractogramas de RX distintos polimorfos de la sílice. El ópalo A corresponde a la muestra M50-25-NOD, el ópalo CT a M50-54-Si y el cuarzo a M50-58.

- **Ópalo A<sub>G</sub>:** Variedad en la que las uniones de los grupos sílice ( $\text{SiO}_2$ ) son similares a un gel, esto significa que incluye agua estructural que es indispensable para la estabilidad. Está organizado en dominios esferoidales de tamaño y empaquetamiento más o menos regular. Si las esferas tienen un empaquetamiento denso (hexagonal compacto o cúbico compacto), son homogéneas y con tamaño comprendido entre 170 y 380 nm darán lugar al ópalo precioso (Potapov y Kamashev, 2006) y en función del tamaño de las esferas el ópalo tendrá un color u otro (Williams y Crerar, 1985). Mientras que si las esferas son heterogéneas e irregulares se formará ópalo común. En DRX muestra un difractograma similar al del ópalo A.
- **Ópalo A<sub>N</sub>:** Es una variedad de alta temperatura característica de ambiente volcánico, por lo que no la vamos a encontrar en nuestro estudios. En el Ópalo A<sub>N</sub> las uniones de los grupos  $\text{SiO}_2$  son similares a los del vidrio común. El subíndice N indica a una estructura en red (o *net*) y el agua, aunque presente, no es un componente estructural.

Es el ópalo hialino, suele tener hábito botroidal. En DRX muestra un difractograma similar al del ópalo A, aunque con ligeras diferencias (Smith, 1998).

- **Ópalo CT:** Variedad formada por reordenamiento de la estructura de un ópalo A o por precipitación directa en el sedimento. Se forma de una matriz de ópalo amorfo con regiones donde las moléculas de sílice y agua están ordenadas siguiendo un patrón similar a una mezcla de cristobalita y la tridimita. Se puede decir que se trata de una variedad *paracristalina*, en la que hay regiones parcialmente ordenadas en una matriz desordenada. En DRX se distingue por la presencia de un pico ancho pero bien definido en torno a  $22^\circ 2\theta$ , con un pico satélite a  $4,30 \text{ \AA}$  ( $20,66^\circ 2\theta$ ) en el lado de los ángulos bajos atribuible a la tridimita y un posible hombro en el lado de los ángulos altos; un segundo pico más débil se localiza en torno a  $36^\circ 2\theta$  (Fig. 5.6). El ópalo CT puede presentar distintas texturas en microscopía óptica:
  - *Ópalo CT con birrefringencia estriada:* No es una variedad formal del ópalo, sin embargo en nuestros estudios es un término muy útil ya que describe una variedad del ópalo común en las rocas que estudiamos. Hace referencia al ópalo (generalmente ópalo CT) que presenta birrefringencia en una, dos o más direcciones del espacio. Está formado por reemplazamiento de una arcilla fibrosa y refleja la estructura previa de la arcilla (Fig. 5.7).
  - *Lusatita:* variedad del ópalo CT en la que la orientación cristalográfica de las fibras es de tipo *length slow* (Jones y Segnit, 1971; Flörke *et al.*, 1991). Thiry y Milnes (1991) utilizan el término *lusatita* para referirse a un ópalo que incluye láminas de ópalo, mientras que usan el término *pseudocalcedonita* para referirse a un mineral formado por una mezcla de ópalo y fibras de cuarzo.
  - *Lusatina:* Variedad del ópalo C (que se ve a continuación) en la que las fibras tienen una orientación cristalográfica tipo *length fast* (Jones y Segnit, 1971; Flörke *et al.*, 1991 tras Laves, 1939).



**Fig. 5.7.** Fotos del aspecto del ópalo con birrefringencia estriada en dos direcciones heredada de la estructura bimasépica de la arcilla a la que reemplaza. Nícoles cruzados y placa de yeso. Muestra M50-64-Si.

- **Ópalo C:** Presenta más dominios ordenados que el ópalo CT, aunque aun por debajo del 50%. El patrón de DRX es similar al del ópalo CT, aunque el pico de  $22^\circ 2\theta$  no es ancho y el pico satélite puede ser pequeño o inexistente. Puede haber hasta ocho picos anchos más que corresponden con las posiciones de los picos de la cristobalita cristalina. La mayor anchura de los picos refleja cierto ordenamiento de rango largo que no ha alcanzado auténtica cristalinidad. La presencia de hasta un 5% de agua (Smith, 1998) puede tener cierta importancia en esta baja cristalinidad. Para referirse a su cristalinidad puede utilizarse también el término *paracristalino*.

A demás de estos minerales existen otras fases cristalinas de la sílice que, aunque por sus condiciones de formación no son significativas en este trabajo, describimos brevemente:

- **Cohesita:** Variedad de alta presión.
- **Stishovita:** Variedad de muy alta presión. Junto con la cohesita se encuentra en relación a zonas de impacto meteorítico.
- **Melanoflogita:** Se relaciona a la presencia de materia orgánica.
- **Silhidrita:** es la única fase cristalina de la sílice hidratada. Es rara en la naturaleza, se encuentra como superficie de alteración en nódulos de calcedonita o cuarzo micro o criptocristalino.

#### 5.4. Textura de las rocas de la sílice

Una de las primeras y más sencillas formas de abordar la clasificación petrológica de las rocas de la sílice es la realizada por Summerfield (1983a, 1983b, 1983c) en función de las características micromorfológicas de las silcretas de la Cuenca del Kalahari, formadas por reemplazamiento de rocas detríticas. Las silcretas quedan agrupadas en cuatro tipos texturales:

- GS: grano soportada, con los granos esqueléticos en contacto entre sí.
- F: flotante, con los granos esqueléticos flotando en la matriz y siendo los granos más del 5% en peso.
- M: formadas en más del 95% por matriz.
- C: conglomeráticas, con presencia de cantos en la fracción detrítica.

Dentro de las silcretas de tipo GS se pueden diferenciar entre aquellas que presentan recrecimientos cristalinos continuos, recrecimientos de calcedonita o con matriz de “microcuarzo” (que incluye microcuarzo, sílice criptocristalina y ópalo). Los tipos F y M pueden también subdividirse según la presencia o ausencia de glaébulae en glaebulares y masivas.

Todos los tipos se pueden formar por el reemplazamiento de una matriz previa, pero los tipos GS y C pueden formarse también por precipitación directa de sílice en huecos existentes entre los granos esqueléticos. Las mineralogías descritas por Summerfield que

pueden formar los distintos tipos microtexturales son: cuarzo en mosaico macro, meso, micro o criptocristalino, calcedonita, cuarcina y ópalo CT.

## **5.5. Controles en la formación de rocas de la sílice**

### **5.5.1. Química de las aguas y mineralogía**

La silicificación puede dar lugar a la formación de ópalo o a cuarzo dependiendo del grado de sobresaturación en sílice de las aguas. Aguas con más de 6 ppm de sílice darán lugar a cuarzo, aguas con más de 80 ppm formarán ópalo CT y con más de 120 ppm formarán ópalo A (Knauth, 1992). El grado de sobresaturación en el momento de la precipitación es un factor controlado por numerosas variables y su análisis sobrepasa los objetivos de este trabajo.

### **5.5.2. Influencia biológica**

En los medios continentales la formación de rocas de la sílice está influida por procesos biológicos. Un claro vínculo es la producción biogénica de ópalo, que fácilmente se disuelve, moviliza y acumula en distintos ambientes sedimentarios. Las frústulas de diatomeas, las espículas silíceas de esponjas y los fitolitos (partículas de ópalo A producidas por plantas), son la principal fuente de ópalo biogénico en ambiente continental. Los organismos productores de ópalo biogénico tienen un mayor desarrollo en condiciones de drenaje deficiente del suelo y con recarga estacional o permanente de agua (Clarke, 2003). Sustratos volcánicos tienden a favorecer la producción de ópalo biogénico (Clarke, 2003). El ópalo de origen biogénico se suele acumular en el horizonte A y a veces en el B de los suelos y es también un componente importante del polvo eólico (Clarke, 2003).

Gardner y Hendry (1995) apuntan a los procesos biológicos como una causa importante de la movilización de la sílice en suelos tropicales. En esa línea McFarlane (1991) indica también que la disolución bioquímica de la sílice es un factor importante en su movilización en el ambiente tropical. Los restos orgánicos pueden facilitar la disolución de la sílice en determinadas circunstancias. Morris y Fletcher (1987) consideran que la materia orgánica facilita la disolución de la sílice, incluso en ambientes sobresaturados (Thiry, 1997).

Por otra parte los procesos biológicos pueden favorecer la precipitación inorgánica de sílice, como consideran Gardner y Hendry (1995) a la vista de la cercana relación espacial entre rizolitos y cementos de sílice en la costa sureste de India. El incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> como resultado de la actividad biológica o de la descomposición de la materia orgánica ha sido frecuentemente referido como un factor determinante en la disolución del carbonato y la precipitación de sílice debido a que induce una disminución del pH (Knauth, 1979; Geeslin y Chafetz, 1982; Deocampo y Ashley, 1999).

La acción de la vegetación puede ser un factor muy importante en los procesos de silicificación. La intensa evapotranspiración de los árboles de los bordes de las islas del Delta de Okavango aumenta de manera significativa la concentración de sílice en las aguas del subsuelo y provoca la precipitación de ópalo A y calcita (McCarthy y Ellery, 1994, 1995). McCarthy *et al.*, (1998) también consideran que las islas se forman a partir de termiteros, que forman un montículo y mejoran las propiedades del suelo para el crecimiento de la vegetación arbórea.

Por otra parte Duncan y Buxton, (1995) consideran que las consecuencias químicas de un *bloom* de algas puede originar la silicificación. La fotosíntesis de las algas haría disminuir el CO<sub>2</sub>, originando una subida del pH que provocaría la muerte de las algas. Posteriormente la descomposición de las algas generaría CO<sub>2</sub> y haría bajar de nuevo el pH. Durante la fase de pH alto los silicatos del medio se pueden disolver y la sílice puede precipitar durante la bajada de pH posterior (Mahran 1999).

En lagos semipermanentes someros alcalinos actuales también hay ejemplos de silcretas formadas de manera inorgánica pero en las que colonias y tapices algares han podido actuar como puntos de nucleación de la sílice y condicionar su morfología (Shaw *et al.*, 1990).

La presencia de bacterias sulfato-reductoras y la disminución de la solubilidad de la sílice fueron relacionadas por Birnbaum y Wireman (1985) aunque no aclaran si se debe a una activación de la polimerización o a una nucleación de la sílice en las paredes celulares. Clayton (1986) hace un estudio de los microambientes químicos generados en ciertas bioturbaciones (con variaciones de pH y Eh) y de la precipitación de sílice alrededor de los conductos. Lawrence (1994) también relaciona la actividad de bacterias sulfato-reductoras con una disminución del pH y la precipitación de sílice en calizas de Nueva Zelanda.

La presencia de *biofilms* es un factor importante en los procesos de silicificación en ambientes superficiales. Según Woodruff *et al.* (1999) los *biofilms* están ampliamente extendidos en las superficies naturales y pueden originar flujos químicos en la interfase agua-sedimento por medio de distintos mecanismos. Se trata de comunidades compactas con altas tasas de metabolismo (Kühl y Jorgensen, 1992) y formadas por células microbiales y algares de ambientes acuáticos iluminados (Leadbeater y Callow, 1992).

Bacterias con cationes de Fe y Al adsorbidos en su superficie pueden acumular cantidades significativas de silicio en un amplio rango de pH, y contribuir así de manera significativa a los procesos de silicificación (Douglas, 2005 tras Fein *et al.*, 2002). Estudiando el mecanismo de biomineralización de sílice de la cianobacteria *Calothrix* a pH neutro Yee *et al.* (2003), demostraron que en ambiente neutro y subsaturado en sílice la cianobacteria puede adsorber cantidades significativas de sílice si su superficie celular está cubierta (mediante reacciones de sorción/precipitación) por oxihidróxidos de hierro FeOOH. Fortin *et al.* (1996) estudiaron la biomineralización de sílice de la  $\beta$ -proteobacteria *Thiobacillus* a pH ácido, comprobando que en ambiente ácido la  $\beta$ -proteobacteria favorece la formación de sílice amorfa.

La presencia microbiana juega un papel fundamental en la precipitación de sílice durante la construcción de *sinters* hidrotermales (Jones, 2003, Yee *et al.*, 2003). Sin embargo es una línea de discusión vigente si las bacterias (y otros microorganismos presentes, como los hongos y diatomeas) participan de manera activa en la mineralización o son simplemente atrapados durante el proceso de silicificación (Jones, 2003; Vidal Romaní *et al.*, 2003)

En aguas de origen hidrotermal pero a temperatura ambiente se han descrito oncolitos silíceos (Jones *et al.*, 2000). Los oncolitos incluyen principalmente hongos, aunque también hay algunas cianobacterias y diatomeas, que actúan como puntos de fijación de la sílice debido a cambios estacionales de temperatura y pH.

En la formación de esferas de ópalo, frecuentemente asociadas a actividad bacteriana, también pueden jugar un papel importante las bacterias que se encuentran en simbiosis con las raíces de las plantas (Alexandre y Tshidibi, 198; Gardner y Hendry, 1995). Aunque no todas las esferas opalinas están relacionadas con actividad orgánica (Pollard y Weaver, 1973; Patwardhan *et al.*, 2001; Potapov y Kamashev, 2006) y su diferenciación puede ser difícil.

Recientemente ha comenzando a estudiarse cómo los microorganismos se incluyen en el ciclo global del silicio entre la litosfera y la biosfera y cómo pueden movilizar y transferir silicio entre diferentes fases minerales. En cualquier caso los microorganismos son un parte esencial en el ciclo global del silicio (Douglas, 2005).

### **5.5.3. Roca caja**

La mineralogía del sedimento o roca caja es un factor determinante en la formación de rocas de la sílice porque, controla la composición química de los fluidos intersticiales y por tanto influye en los procesos de silicificación. Cada mineral, además, tiene unas propiedades particulares de fábrica y comportamiento físico-químico (solubilidad, permeabilidad, capacidad de absorción de agua, etc.) que serán determinantes en los procesos de silicificación. De esta manera, por ejemplo, las arcillas tienen capacidad de absorción y adsorción de agua, capacidad de intercambio catiónico e incluyen silicio en su composición (Millot, 1970), por lo que los procesos de silicificación se verán favorecidos en ellas. En comparación con las arcillas los carbonatos y los sulfatos tienen baja capacidad de absorción y adsorción de agua —aunque en sedimentos poco consolidados o muy fracturados la absorción puede ser alta (Arribas *et al.*, 2004)—, baja capacidad de intercambio catiónico y no incluyen silicio en su composición, por lo que las silicificaciones se verán en general menos favorecidas en los carbonatos y sulfatos que en las arcillas.

### **5.5.4. Topografía**

Thiry (1997) considera, siguiendo las ideas de Millot (1970), que la topografía y la posición geomorfológica, junto con el tipo de roca caja, controlan la naturaleza y distribución de las fases silíceas que se forman. Según Thiry en las partes altas de la Cuenca de París la infiltración y percolación da lugar a procesos de iluviación de sílice en el perfil. En las partes medias de la cuenca, cercanas al nivel de base, el drenaje lateral forma estructuras horizontales y nodulares. En esta zona media pueden alternarse iluviación y concreciones que posiblemente reflejen variaciones del nivel de base. En el centro de la cuenca no se aprecia iluviación debido a la saturación permanente del perfil.

La influencia de la geomorfología del entorno fue determinante en el desarrollo de silcretas del Kalahari ya que en la parte central del desierto no hay procesos de meteorización química en los granitos y gneises sobre los que se desarrollan silcretas, por lo que la entrada de sílice debió ser externa según Nash *et al.* (2004). En las partes distales del Delta de Okavango también se atribuye la formación de silcretas al control geomorfológico del delta, considerado por Nash *et al.* (1998) más importante incluso que el clima. En base a similitudes micro y macromorfológicas con las silicificaciones del Okavango estos autores afirman que los niveles silíceos en los valles de Wiltshire, Inglaterra (*sarsens*) pudieron tener también una génesis controlada por el contexto geomorfológico. Por otro lado, estudios recientes apuntan a que la mayoría de las silcretas de *South Downs* en Inglaterra y del noroeste de Europa están

originadas por procesos de disolución intensa (*leaching*) en condiciones ácidas y clima templado (Ulliyott *et al.*, 2004; Ulliyott y Nash, 2006).

### 5.5.5. Clima

Las condiciones climáticas y en particular aspectos como la pluviosidad, la tasa de evaporación o la estacionalidad son factores fundamentales en el desarrollo de las silicificaciones.

Los procesos de silicificación pueden desarrollarse en dos tipos principales de contextos climáticos, teniendo en cada caso características particulares. Las silcretas costeras de África del Sur se desarrollaron en clima húmedo (Roberts, 2003), mientras que las silcretas del interior de África del sur y Australia se formaron en un contexto climático en general árido (Summerfield, 1983b McCarthy y Ellery, 1994).

Se pueden dar distintos contextos climáticos durante la formación de silcretas. Thiry *et al.* (2006) en un importante trabajo establecen que las silcretas pedogénicas de Australia se formaron debido a que la alternancia de climas húmedos y secos genera múltiples fases disolución y reprecipitación de sílice. Mientras que las silcretas freáticas se formaron durante un ascenso regional del nivel freático provocado por un cambio de condiciones áridas a condiciones relativamente más húmedas, pero aún suficientemente áridas para permitir la formación de yeso durante la silicificación.

La formación de silicificaciones suele estar relacionadas con las alternancias de periodos húmedos y secos ya sean estacionales o de rango mayor.

### 5.5.6. Tiempo

El tiempo necesario para la formación de una silicificación puede ser muy variable. En sedimentos pelágicos Hesse (1990a y 1990b) estima un tiempo de entre 20 y 25 Ma para la formación de chert, aunque en este caso se trata mayormente el tiempo de transformación de ópalo CT a cuarzo. McBride *et al.*, (1999) consideran necesario un mínimo de 7 Ma para la formación de nódulos silíceos en carbonatos de origen marino, aunque matizan que este tiempo pudo ser menor si se produjo la mezcla de aguas meteóricas y marinas, según el modelo de Knauth (1979).

En ambiente continental las silicificaciones son significativamente más rápidas, aunque el tiempo necesario para la formación de una silcreta sigue siendo variable y difícil de establecer con precisión, como se desprende de los escasos trabajos que dan un rango temporal para su formación. Algunos de estos trabajos están basados en modelos matemáticos, como el de Thiry y Ribet (1999), en el que se presenta un modelo donde el grado de reemplazamiento de calcita por sílice está controlado por la porosidad del carbonato y el flujo freático. El tiempo calculado necesario para silicificar una formación de caliza porosa es del orden de 10.000 o 100.000 años.

Otros autores también citan periodos de formación comprendidos en el rango anterior. Se han descrito procesos de reemplazamiento de calcretas cuaternarias que previamente habían sido datadas en unos 16.000-30.000 años (Arakel *et al.*, 1989). Periodos de formación de unos 100.000 años son también considerados en varias partes del mudo para silcretas de

ambientes semiáridos y con lluvias episódicas que generan variaciones del nivel freático (Meyer y Pena dos Reis, 1985, tras Smale, 1978).

Tiempos de formación aun más cortos se desprenden del estudio de los sedimentos del lago Texcoco (Gutiérrez-Castorena, 2006). Hace unos 100 años se desecó el lago, la exposición subaérea provocó un ambiente de pH alcalino en los sedimentos y se removilizó la sílice presente. Esta sílice forma envueltas de granos y cementación de huecos que conforman a una silcreta vadosa.

En función del grado de sobresaturación la reacción se producirá a una velocidad o “tasa de reacción” diferente. La tasa de reacción será alta durante la formación de ópalo y baja durante la formación de cuarzo. Por otro lado el tiempo que dure la reacción determinará el volumen de sílice precipitada. De esta forma, una tasa de reacción pequeña mantenida un tiempo largo será la responsable de la formación de nódulos de cuarzo de gran tamaño; mientras que una tasa de reacción alta y más breve dará lugar a una mineralización de ópalo de pequeño tamaño.

Sin embargo, la premisa de que una silcreta más potente representa un periodo de tiempo de formación más largo no es aplicable *a priori* en todos los casos; el espesor de la silcreta puede estar controlado por la intensidad de los procesos generadores. En relación a las silcretas no existe ninguna clasificación referente a su grado de desarrollo y el tiempo de formación. A diferencia de las clasificaciones establecidas por Retallack (1988) para paleosuelos; la recogida por el *Soil Survey* de EE.UU. (Soil Survey Staff, 1975) para suelos arcillosos o la clasificación de suelos cálcicos (calcretas) de Gile et al. (1966), posteriormente ampliada por Machette (1985).

## **5.6. Fuentes de la sílice**

Algunos de los primeros trabajos que recogen las posibles fuentes de la sílice autigénica fueron los de Correns (1950), Pettijohn (1957) y Siever (1957). Trabajos como el de Walker (1960) consideran el reemplazamiento de silicatos por carbonatos como una importante fuente de sílice autigénica en los procesos de silicificación, ampliando la hipótesis de Correns (1950), quien habla del reemplazamiento de ópalo biogénico por carbonato como fuente de sílice autigénico.

La sílice que genera los procesos de silicificación puede tener orígenes diversos. Una de las fuentes de sílice más claras es la disolución de restos biosilíceos de ópalo A presentes en el sedimento que sufre la silicificación (ver apartado: Mesogénesis o diagénesis por enterramiento). Otra fuente de sílice con alto grado de solubilidad son las cenizas volcánicas (Murata, 1940; Gutierrez-Castorena *et al.*, 2005 y 2006). El polvo eólico también puede aportar cantidades significativas de sílice amorfa al sedimento y generar su silicificación (Waugh, 1970).

Como se acaba de mencionar en el punto anterior, también los procesos de disolución pueden dar lugar a silcretas. En la Cuenca de París Thiry (1992) describe cómo la disolución de silicatos (caolinita) en las partes altas del los perfiles aporta sílice para formar silcretas en las partes más bajas del perfil. En Colorado, Estados Unidos (Banks, 1970) la disolución del cuarzo y otros silicatos en ambiente hipersalino es el origen de la precipitación posterior de



silíce en condiciones similares a las del actual *Lagoon* Coorong en Australia del Sur. También los procesos de meteorización y formación del regolito en zonas extensas están ligados a la formación de silicificaciones (Alley, 1998)

Las transformaciones entre arcillas fueron consideradas hace algunas décadas como una fuente de sílice susceptibles de generar silicificaciones (Towe, 1962) y desde entonces se han considerado como una fuente de sílice en trabajos sobre silicificaciones en ambiente continental (Weaver, 1967; Mahran, 1999; Parcerisa *et al.*, 2001).

El reemplazamiento de silicatos por carbonatos es también una potencial fuente de sílice que puede dar lugar a procesos de silicificación (Banks, 1970).

Las aguas freáticas son frecuentes medios de aporte de sílice en la formación de encostramientos; ya sean aguas hidrotermales o provengan de la percolación desde zonas de infiltración en partes más altas de la cuenca (como se verá en el apartado 5.7.2.2. Rocas de la sílice relacionadas con surgencias). Maxwell y Law, 2006 presentan un caso en el que la fuente de la sílice puede estar relacionada con la entrada de aguas subterráneas profundas ligadas al comienzo de episodios orogénicos.

## **5.7. Formación de rocas de la sílice**

### **5.7.1. Rocas de la sílice biogénicas**

Son sedimentos biosilíceos formados por una gran concentración de restos orgánicos esqueléticos de ópalo A (diatomeas, radiolarios, espículas de esponjas, crisofitas, etc.) y su posterior envejecimiento. En medio marino se forman sedimentos biosilíceos (James y Bone, 2000) que son frecuentes por debajo del nivel de compensación de la calcita. En medio continental son más escasos pero también están presentes. En la Cuenca de Madrid han sido estudiados por Pozo y López (2004).

### **5.7.2. Rocas de la sílice inorgánicas**

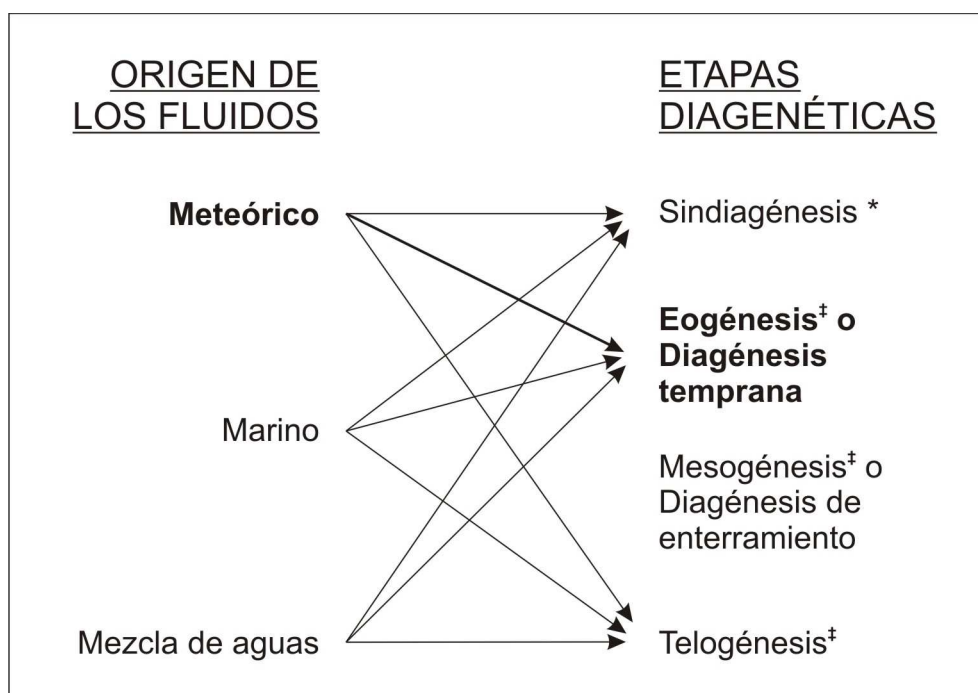
Las rocas de la sílice inorgánicas generalmente suelen ser diagenéticas o relacionadas a surgencias de agua. Las silicificaciones diagenéticas pueden clasificarse en función de las etapas de la diagénesis o en función del quimismo de las aguas (Fig. 5.8). Las rocas de la sílice relacionadas a surgencias pueden darse en distintos contextos geoambientales.

#### **5.7.2.1. Rocas de la sílice diagenéticas**

A continuación se presentan ejemplos de distintas rocas de la sílice en función del tipo de diagénesis, prestando especial atención a las silicificaciones producidas por aguas meteóricas, ya sea durante la eogénesis o durante la telogénesis. Sin embargo es importante aclarar que las silicificaciones que se estudian en esta tesis se formaron durante la eogénesis con influencia de agua meteórica, por lo que estas se verán con más detalle. Las silicificaciones telogénicas no se discuten dado que en el Mioceno de la Cuenca de Madrid no se han reconocido.

También es importante aclarar que las silicificaciones se pueden producir cerca de la superficie poco tiempo después de la formación del sedimento (generalmente singénicas o

eogenéticas) o tras un periodo de tiempo relativamente largo.



**Fig. 5.8.** Orígenes de los fluidos participantes en distintas etapas diagenéticas. Se destacan los aspectos de mayor importancia en las silicificaciones continentales. En negrita se marcan los aspectos más importantes estudiados en la presente tesis. \* Fase sedimentaria (Fairbridge, 1967; Arche, 1989). <sup>†</sup> Estadios diagenéticos postdeposicionales (Choquette y Pray, 1970; Tucker, 1990, Morad *et al.*, 2000).

### Singénesis

Las silicificaciones que se producen de forma coetánea a la sedimentación son relativamente escasas en el registro geológico y tienen escasa representación en la bibliografía. Un ejemplo actual muy citado es el estudiado por Peterson y von der Borch (1965) en el *Lagoon Coorong* en Australia del Sur. La precipitación de sílice se produce en el fondo del cuerpo de agua o bajo la interfase agua-sedimento. La precipitación de sílice está controlada por cambios de pH, fundamentalmente estacionales. En la época húmeda, la fotosíntesis de las plantas da lugar a un incremento del pH hasta valores comprendidos entre 9.5 y 10.2. En estas condiciones se disuelven los silicatos detríticos. Durante el verano la evaporación y la descomposición de la materia vegetal dentro del sedimento provocan un aumento de la salinidad y un descenso de pH hasta valores de 6.5. Aproximadamente en la frontera entre estos dos dominios de pH (dentro y fuera del sedimento) se produce la precipitación de sílice en forma de un gel de ópalo cristobalita. Colinvaux and Goodman (1971) también estudian un ejemplo actual en las Islas Galápagos.

Algunos trabajos en los que se cita el modelo de Peterson y von der Borch (1965) de silicificación singenética para explicar silicificaciones antiguas son los de Wheeler y Textoris (1978); Wells, (1983) y Mahran (1999), aunque a veces las argumentaciones utilizadas son algo confusas.

La precipitación directa de sílice en lagos puede estar relacionada con actividad hidrotermal Hesse (1990b). Renaut *et al.* (1986) describen cherts opalinos en el Lago Bogoria que se transforman a partir de un precursor silíceo gelatinoso posiblemente distinto a la

magadiita (ver apartado Silcretas formadas en ambiente lacustre) que se forman sólo en zonas de influencia hidrotermal. El proceso que da lugar a la precipitación es una rápida disminución de la temperatura y posiblemente también del pH.

La entrada de agua dulce en salmueras sobresaturadas en sílice amorfa puede producir la precipitación singenética de sílice (Jones *et al.*, 1967). El efecto del pH es aún más importante que la salinidad en la solubilidad de la sílice y en muchos casos es simultáneo el incremento de ambos factores (p. ej. Gutiérrez-Castorena *et al.*, 2005).

Los procesos de precipitación de sílice de forma inorgánica en el fondo del lago de Texcoco en México han sido descritos por Gutiérrez-Castorena (2005 y 2006). El lago está rodeado de materiales volcánicos que son fácilmente hidrolizables y dan lugar a una alta concentración de sílice en las aguas del lago debido a una tasa de evaporación cuatro veces mayor que la pluviosidad. La concentración por evaporación da lugar a un ambiente salino alcalino y con pH superior a 10. La entrada de agua pluvial genera un descenso del pH hasta valores de 8.5, condiciones en las que se produce la sobresaturación y precipitación de sílice amorfa que permanece formando un gel con hasta un 500% de agua.

#### *Eogénesis o diagénesis temprana y diagénesis meteórica*

Los procesos de silicificación tempranos suelen estar controlados por las características del ambiente sedimentario o sistema deposicional. En función del ambiente en el que se producen, las silicificaciones pueden ser: fluviales, lacustres, relacionadas con fuentes o surgencias hidrotermales y asociadas a superficies de alteración.

Cuando los fluidos que producen la silicificación están relacionados con las variaciones del nivel freático y con una superficie de exposición subaérea, se forma un encostramiento (sub-) superficial o *silcreta*.

Puesto que la formación de silcretas está relacionada con la posición del nivel freático, es de gran utilidad clasificarlas según se formen por encima o por debajo del nivel freático. Thiry (1997) en un trabajo ya clásico sobre las silicificaciones continentales aborda su estudio diferenciando entre vadosas y freáticas.

#### **Silcretas vadosas**

Las silcretas vadosas o pedogénicas son las formadas por encima del nivel freático. Según Thiry (1997) reflejan estructuras típicas de suelos, como diferenciación de horizontes y estructuras de iluviación. Lee y Gilkes (2005) describen componentes pisolíticos y nodulares, estructura columnar y raíces silicificadas. También consideran que estructuras celulares silicificadas indican la influencia de procesos biológicos en la formación de la silcreta.

Por tanto las características de la roca silíceas dependen del tipo de roca caja y los procesos involucrados en su formación.

En el delta del Okavango se ha descrito silcretas que se forman por procesos de evapotranspiración debajo de los bordes de las islas del delta, donde la vegetación encuentra condiciones más favorables (menos salinas) y se desarrolla preferentemente. La concentración y precipitación de sílice amorfa —junto con calcita— está inducida principalmente por la

evapotranspiración de los árboles (McCarthy y Ellery, 1994).

Thiry y Millot (1987) describen e interpretan la formación y evolución posterior de tres silcretas pedogénicas en distintas zonas de Francia. En los perfiles maduros la parte superior refleja recrecimientos de cuarzo y procesos de disolución y la parte inferior incluye distintos tipos de ópalo. La disolución en las partes superiores del perfil aporta la sílice que se acumula en la base. La eluviación de sílice de las partes superiores del perfil y su iluviación en las partes inferiores es un mecanismo expuesto por Milnes y Thiry (1992) en una revisión de silcretas de Francia y Australia. En zonas en las que la disolución es dominante la silcreta puede verse reducida en espesor o extensión lateral, mientras que si las condiciones climáticas son apropiadas (balance entre periodos húmedos y secos) se forman silcretas potentes y extensas (Thiry y Millot, 1987).

La mineralogía de las silcretas vadosas, en particular las formadas por cementación de areniscas, suele ser de cuarzo microcristalino y ópalo, según establece McBride (1989) en un trabajo de revisión.

Una división habitual de las silcretas vadosas es en función del mecanismo de aporte de la sílice durante su formación. En este sentido se han diferenciado silcretas formadas *per descensum* (Goudie, 1973), en las que la sílice es aportada por una percolación descendente de agua, y silcretas formadas *per ascensum*, donde la incorporación de sílice se debe a un ascenso capilar y evaporación de soluciones ricas en sílice asociada con variaciones del nivel freático (Summerfield, 1983a).

**Modelo *per descensum*:** Una de las primeras referencias a este mecanismo de formación de silcretas la aporta Whitehouse (1940), donde expone un proceso de silcretización en el que la alteración de la parte superficial del perfil aporta la sílice que se acumula en la parte inferior. Posteriormente Summerfield (1983a) evalúa estos procesos aportando numerosas referencias y postula que la causa principal de formación de silcretas en perfiles alterados de Sudáfrica parece ser la percolación desde la parte superficial de perfiles de alteración junto con fluctuaciones en el nivel freático.

**Modelo *per ascensum*:** Tiene una de sus primeras citas en los modelos de Woolnough (1927) y posteriormente Frankel y Kent (1938). El primero expone el proceso de ascenso capilar y concentración de la sílice por evaporación. Frankel y Kent (1938) introducen el posible efecto del aumento de NaCl hacia la superficie (disminución de la solubilidad de la sílice), aunque también plantean el efecto de un descenso en el pH, relacionado con la presencia de ácidos húmicos, como un aspecto relevante. Summerfield (1983a) hace una discusión sobre la validez de este mecanismo. Dos de las objeciones que hace a este modelo son que una precipitación sílice en la parte superior del perfil inhibirá la evaporación y en consecuencia la precipitación posterior más abajo en el perfil; o que muchos materiales, especialmente las arenas, tienen baja capacidad capilar.

### Silcretas freáticas

En su revisión de los procesos de silicificación, Thiry (1997) expone que las silicificaciones freáticas se forman a cierta profundidad, suelen preservar las estructuras de la roca y forman cuerpos lenticulares superpuestos o irregulares. Estas silicificaciones pueden formarse por cementación de areniscas o reemplazamiento de carbonatos, arcillas o

evaporitas. McBride (1989) en la revisión de los cementos de cuarzo en areniscas establece que las silcretas freáticas tienen abundantes recrecimientos sintaxiales de cuarzo.

Un modelo ampliamente aceptado en el que se explica la silicificación freática de carbonatos costeros debido a la mezcla de agua de origen marino y meteórico es el definido por Knauth (1979). En este modelo se considera que la sílice proviene de la disolución de los restos biosilíceos presentes en los sedimentos marinos. Teniendo en consideración este modelo, McBride *et al.* (1999) describen una gran área en Egipto donde se han desarrollado nódulos esféricos de cuarzo formados por reemplazamiento de calizas a partir de aguas con una señal isotópica ligera (de origen principalmente meteórico). El crecimiento de los nódulos se produce en condiciones freáticas debido al aporte y precipitación de sílice en los puntos de crecimiento de los nódulos, donde se evacua el carbonato disuelto.

Las silicificaciones freáticas suelen formarse en relación a la superficie del nivel freático, por lo que en muchos casos forman superficies planares que corresponden con antiguas posiciones del freático (Geeslin y Chafetz, 1982; Thiry y Milnes, 1991; Armenteros *et al.*, 1995). Un buen trabajo de revisión donde se tratan las estructuras y procesos de formación de silcretas freáticas de Francia y Australia es el de Miles y Thiry (1992). Estos tipos de silcretas son relativamente abundantes como se deduce del amplio número de trabajos dedicados a ellas. Citaremos a continuación algunos de ellos.

En materiales neógenos de la Cordillera Costero Catalana Parcerisa *et al.* (2001) describen silicificaciones freáticas formadas durante la diagénesis temprana y/o superficial en condiciones oxidantes, indicadas por la ausencia de compactación previa a la silicificación y la presencia de óxidos de hierro.

Las silcretas freáticas terciarias en calizas de la cuenca de París han sido estudiadas por Thiry y Ribet (1999), que como hemos visto en el apartado 5.5.6. Tiempo proponen un modelo de silicificación en el que los fluidos ricos en sílice circulan por la porosidad de las calizas y causan el reemplazamiento de las zonas cercanas a los poros y la cementación posterior de los huecos. En este modelo la disolución de la caliza está controlada por la tasa de difusión del carbonato, mientras que el crecimiento del cuarzo está controlado por su cinética de precipitación, que depende a su vez del número de puntos de nucleación.

En la Cuenca de París se ha propuesto el encajamiento secuencial de un valle como la causa de formación de silcretas freáticas en las Arenas de Fontainebleau (Thiry *et al.*, 1988). Las silcretas se forman en las arenas en las que se encaja el valle, y lo hacen en los puntos de surgencia de agua. Según avanza la disectación fluvial se van formando silcretas cada vez más jóvenes en posiciones topográficamente inferiores. Nash *et al.* (1994) identifican estos procesos en una sucesión de silcretas en los valles secos del Kalahari. Simon-Coinçon *et al.* (1996) también relacionan varias secuencias de erosión y relleno con la formación de silcretas freáticas en Australia, donde las silcretas se relacionan con periodos de nivel freático alto, clima húmedo y un hundimiento gradual de la Cuenca del Lago Eyre. Consideran las variaciones mayores del nivel del mar y movimientos tectónicos como la causa estos procesos.

Un mecanismo de formación de silcretas freáticas en ambiente de playa lacustre es el presentado por Bustillo y Bustillo (2000), donde se relacionan las variaciones del nivel del

lago con el reemplazamiento preferente de los niveles de sepiolita intercalados entre esmectitas. Alonso-Zarza *et al.* (2002b) identifican una serie de procesos diagenéticos tempranos en los que se incluye el reemplazamiento freático superficial de nódulos anhidrita por cuarzo macrocristalino.

Las características del flujo del agua subterránea (Sophocleous, 2002) son un importante mecanismo de aporte de sílice ya que el flujo freático controla la migración de la sílice disuelta en las aguas del subsuelo. La influencia de un flujo freático lateral puede dar lugar a nódulos silíceos orientados paralelamente al flujo (Thiry, 1987).

Otro mecanismo importante que controla la migración de la sílice a corta distancia es la difusión iónica. La difusión es efectiva en un rango no superior a unos pocos metros y permitirá el movimiento en cualquier dirección (McBride *et al.*, 1999).

### Silcretas vadoso-freáticas

La distinción entre los procesos de silicificación producidos en ambiente vadoso y freático puede ser compleja en muchos casos, ya que frecuentemente se suceden en el tiempo. Milnes y Thiry (1992) hacen una revisión de las características texturales y de los procesos de formación de silcretas vadosas y freáticas de la Cuenca de París y de Australia.

Silicificaciones tempranas (anteriores a la compactación) en condiciones vadoso-freáticas y ambiente marino poco profundo están descritas por Geeslin y Chafetz (1982) en dolomías ordovícicas de Nuevo México. La silicificación se ajusta al clásico modelo propuesto por Knauth (1979) de mezcla de aguas freáticas de origen meteórico y marino. Sin embargo previamente se produjo la silicificación vadosa de nódulos de anhidrita, indicada por la ausencia de texturas de hidratación a yeso.

Las texturas de varios niveles de silcretas formadas por procesos edáficos primero y por un nivel freático en descenso después fueron descritas por Thiry y Milnes (1991). Durante el desarrollo de estos procesos se produce una superposición de rasgos freáticos y vadosos en algunos perfiles. Las variaciones del nivel freático en distintos ambientes sedimentarios de la Cuenca de Madrid (Bustillo y Alonso-Zarza, 2007) también dan lugar a la superposición de silicificaciones vadosas y freáticas. En la Cuenca del Duero los cambios en las condiciones freático-vadosas durante los procesos de silicificación quedan reflejados en algunos perfiles, donde las silicificaciones comienzan en ambiente freático y terminan en ambiente vadoso (Armenteros *et al.*, 1995).

### Silcretas formadas en ambiente fluvial-aluvial

McCarthy y Ellery (1995) consideran que en las llanuras de inundación del Delta de Okavango la sílice se introduce en el perfil por iluviación de arcilla detrítica, fitolitos y del polvo eólico. Además se da la precipitación de sílice dentro del perfil debido la concentración de las aguas freáticas por evapotranspiración de las plantas acuáticas que crecen en las charcas formadas en las inundaciones. En los márgenes de las islas de la evapotranspiración de los árboles favorece la salinización del freático (McCarthy y Ellery, 1994).

Estos autores no dan importancia al pH para explicar la precipitación de la sílice en el delta. Se limitan a considerar el aumento de la concentración debido a evapotranspiración

como el mecanismo principal que induce la precipitación. Sin embargo Shawn y Nash (1998) sí consideran que el pH es importante, sobre todo debajo de los canales de zonas aun más distales que las estudiadas por McCarthy y Ellery (1994, 1995), donde se forman silcretas freáticas como consecuencia de las variaciones de pH originadas por la entrada de aguas de inundación más diluidas y menor pH. Lejos de los canales el nivel freático no varía por lo que no se dan las variaciones del pH y no se forman silcretas. Variaciones del pH y salinidad también han sido referidas como la causa de la precipitación de sílice en Delta del Okavango por Ringrose *et al.* (2005).

El carbonato y la sílice alcanzan las partes distales del delta del Okavango en disolución (Shawn y Nash, 1998). Las inundaciones anuales forman charcas en las que se forman silcretas superficiales según el modelo de McCarthy y Ellery (1995). Una vez que se forma la silcreta el sustrato se hace más impermeable, favoreciéndose la preservación de la charca y el consiguiente desarrollo de la silcreta.

Shaw y Nash (1998) tras Summerfield (1982, 1983a, 1983b) apuntan que el mecanismo de formación de las silcretas fluviales del Okavango puede ser *per descensum* aunque también exponen la posibilidad de que se formen en un ambiente previo por evaporación y concentración de sílice en charcas o lagos previos al desarrollo de la red de drenaje, en lugar de por evaporación de las aguas del propio río.

Dentro de silcretas formadas en el medio fluvial pueden incluirse las silcretas freáticas formadas en las arenas de Fontainebleau de la Cuenca de París (Thiry *et al.*, 1988) (ya mencionadas en el apartado: Silcretas freáticas).

La dinámica propia del ambiente fluvial-aluvial condiciona que el aporte de sílice sea lateral en muchos casos (Litchfield y Mabbutt, 1962; Stephens, 1971, Summerfield, 1983a). La migración lateral de sílice en ambiente fluvial-aluvial se ha tratado desde hace varias décadas, unos de los primeros trabajos son los de Teakle (1936) y Litchfield y Mabbutt (1962), que describen la presencia de silcretas en zonas de inundación periódica de Australia, aparentemente formadas durante las fases de desecación intermedias. Stephens (1971) considera que las silcretas del interior de Australia se formaron a partir de la sílice liberada durante la laterización en la parte húmeda del este del país y transportada por los ríos. Sin embargo este último mecanismo no parece probable a razón de lo expuesto por Brückner (1966), que considera la gran extensión y la morfología planar de las silcretas un impedimento para el aporte lateral.

#### Silcretas formadas en ambiente lacustre

Los medios lacustres en general son entornos muy favorables para la formación de silcretas, que suelen asociarse a las zonas marginales, donde son frecuentes las emersiones subaéreas debidas a las variaciones del nivel del lago y a los procesos de mezcla de agua. En este sentido Alley expone ya en 1977 que las silcretas se desarrollan más en la franja del borde lacustre donde se localiza el drenaje fluvial y donde además es de esperar que exista una lámina de agua alta, movimiento lento del agua subterránea y alta alcalinidad (Summerfield, 1983a). Las zonas marginales también son zonas de desarrollo de la vegetación y mayor influencia orgánica, que cómo hemos visto tiene gran incidencia en los procesos de silicificación.

Un tipo particular de silcretas son las formadas por “*cherts* tipo magadi”. El nombre proviene del Lago Magadi en Kenya, un lago alcalino de clima semiárido donde el proceso fue definido por primera vez por Eugster (1967). En estos lagos se produce la precipitación de magadiita, un silicato sódico hidratado. Posteriormente se produce una pérdida de agua y sodio y la formación del *chert* tipo magadi (sílex de cuarzo en mosaico). El proceso se desarrolla en el seno de capas subsuperficiales influenciadas por las aguas meteóricas. Este proceso ha sido citado en numerosos trabajos (Eugster, 1969; Hay, 1968; Sheppard y Gude 1974) y Hesse (1990b) hace una buena revisión.

En muchos casos las silcretas se producen en ambiente lacustre evaporítico debido a la disminución en la solubilidad de la sílice que provoca la presencia de sales en las aguas freáticas ácidas o neutrales (Thiry, 1997; ver apartado 5.2.1.2. Efecto de otras sustancias en disolución).

El ambiente lacustre representa un buen entorno donde se puede establecer la relación de los procesos de silicificación con otros procesos diagenéticos. En el trabajo realizado por Arenas *et al.* (1999) en depósitos lacustres de la Cuenca del Ebro se integran los procesos de silicificación en la secuencia diagenética, relacionándolos con la formación de un paleokarst singenético. A partir de ellos se obtienen conclusiones sobre la evolución paleogeográfica y climática de la cuenca. El trabajo ofrece una visión del entorno ambiental y geomorfológico durante el relleno de la cuenca.

#### Silcretas de perfiles meteorizados

Las condiciones ambientales y el contexto geológico controlan el que las silcretas se formen en perfiles meteorizados (*weathering profiles*) o en perfiles no meteorizados (*non-weathering profiles*) (Summerfield, 1983b). Según Summerfield (1983b) las silcretas de perfiles no meteorizados se forman en condiciones alcalinas y clima árido o semiárido. Las silcretas de perfiles de meteorización se forman, en cambio, en condiciones ácidas (incorporan anatasa, soluble a pH inferior a 4), con clima húmedo tropical o subtropical y abundante vegetación.

Las silicificaciones que se desarrollan en superficies de alteración suelen ser pedogénicas aunque es frecuente también el desarrollo de silicificaciones freáticas en la parte inferior de los perfiles. Milnes y Thiry (1992) relacionan la posición geomorfológica con las características texturales de varias silcretas de Australia. Ellos exponen cómo las silcretas pedogénicas de la parte alta y cercana al escarpe de un pedimento terciario tienen cubiertas laminares en la superficie superior de cantos mientras que la parte inferior del pedimento se forman silcretas columnares o nodulares de hasta 1 m de espesor.

En los sedimentos detríticos del Eoceno superior de la Cuenca de París Thiry (1989) describe una silcreta pedogénica formada sobre una paleosuperficie tipo glacis. El mecanismo principal de formación de esta silcreta debió ser la disolución de los silicatos de la parte alta del perfil y precipitación de cuarzo en aguas poco concentradas, y la precipitación de ópalo en la parte inferior en los periodos de evaporación más intensa en periodos secos.

El modelo genético propuesto por Rodas *et al.* (1994) para las silcretas de la cuenca del Tajo considera que la sílice proviene de la alteración de los gneises y granitos del



basamento hercínico, estando la formación de las silcretas relacionada con el ambiente sedimentario paleógeno. La sílice fue movilizada por las aguas subterráneas y precipitó en condiciones de clima árido, debido a un descenso de pH y con presencia de sulfatos. En este modelo se considera que la concentración de la sílice se debe a variaciones importantes del nivel freático junto con procesos de ascenso capilar y evaporación del agua freática (modelo *per ascensum*).

#### Mesogénesis o diagénesis por enterramiento

En las etapas iniciales más superficiales de la diagénesis por enterramiento son frecuentes las transformaciones de sedimentos biosilíceos, principalmente en medio marino. En medio continental los sedimentos biosilíceos son más escasos, aunque también pueden generar procesos de silicificación (Bustillo y Bustillo, 1988). Las cenizas volcánicas tienen unas características similares, por lo que también se disolverán con facilidad, aportando sílice potencialmente útil para producir silicificaciones durante la mesogénesis (McBride, 1989).

La solubilidad de los sedimentos biosilíceos es muy alta (su valor mínimo es próximo a 120 ppm a baja temperatura y pH menor de 8) y por tanto son capaces de producir la sobresaturación y precipitación de sílice en el agua intersticial con mucha facilidad. Durante la diagénesis de enterramiento son frecuentes las silicificaciones relacionadas con su disolución y reprecipitación (Davies, 2005).

Son comunes los trabajos que describen los procesos diagenéticos relacionados con sedimentos biosilíceos de origen marino. En sedimentos eocenos con carbonatos y restos biosilíceos de agua fría de la Cuenca de San Vicente, en Australia del Sur, James y Bone (2000) estudian depósitos marinos de espiculitas que originan la silicificación de los sedimentos adyacentes mediante la cementación y reemplazamiento por ópalo CT, mientras que las espiculitas siguen conservando su mineralogía inicial de ópalo A.

Algunos criterios identificativos de procesos mesogenéticos relativamente tempranos son: 1) Preservación de estructuras típicas del ambiente lacustre o palustre sólo en las zonas silicificadas (Bustillo *et al.*, 2002); 2) En carbonatos, fases silíceas precipitadas antes o durante la cementación carbonática (Meyers, 1977); 3) la silicificación es anterior a la transformación de aragonito a calcita (Wright *et al.*, 2003); 4) La silicificación es anterior a una dedolomitización temprana (Wells, 1983) 5) La silicificación se asocia a una dedolomitización temprana consecuencia de una entrada de aguas meteóricas (Arenas *et al.*, 1999); 6) fragmentos de roca silícea aparecen incorporados en los sedimentos superiores (Southgate *et al.*, 1989), 7) La deshidratación de las rocas de la sílice dentro del sedimento produce estructuras como fracturas plegamientos, etc. (Jiménez-Montsant *et al.*, 1999); 8) La silicificación es anterior a un enterramiento significativo (Bustillo *et al.*, 2002).

En la mesogénesis profunda los procesos de silicificación son escasos debido a que normalmente la sílice biogénica ha sido disuelta o envejecida, por lo que ha dejado de ser una potencial fuente de sílice; los cambios de pH son escasos y la materia orgánica está totalmente degradada.

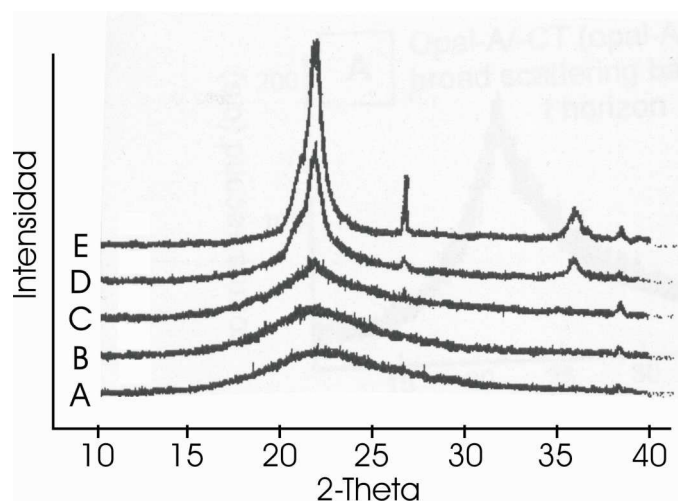
En medio continental la silicificación mesogenética profunda está poco estudiada. Maliva (2001) da una serie de criterios para reconocerla en carbonatos marinos que pueden

ser aplicados al medio continental: 1) cristales de cuarzo que cortan contactos cóncavo-convexos de oolitos; 2) estromatolitos silicificados con laminación deformado por flujos producidos durante la compactación y que tienen inclusiones en la laminación similares a los estilolitos.

### Envejecimiento

Un proceso habitual durante la evolución diagenética del ópalo es su transformación a cuarzo. El paso de ópalo a cuarzo conlleva una serie de fases minerales intermedias y cambios estructurales, como describen Williams *et al.*, 1985; Hesse, 1990a; Herdianita *et al.*, 2000 o Smith *et al.*, 2001. Estos últimos afirman que el ópalo A (ya sea de origen biogénico, hidrotermal con influencia biológica u de otro origen) se transforma primero a ópalo CT y ópalo C y luego a cuarzo microcristalino y moganita.

El envejecimiento a cuarzo conlleva una pérdida de agua, un aumento de la densidad y una disminución de la porosidad (Herdianita *et al.*, 2000). Durante este proceso el pico principal del ópalo CT en la DRX sufre una agudización progresiva (Fig. 5.9) y el índice de cristalinidad de cuarzo (Murata y Norman, 1976) aumenta (Hesse, 1990a). Smith *et al.* (2001) y Lynne y Campbell (2004), por otra parte, describen con detalle los cambios estructurales que conlleva la transformación del ópalo A al ópalo CT en sinters hidrotermales de Nueva Zelanda (Fig. 5.9). Lynne y Campbell describen una secuencia diagenética con dos caminos posibles, según se trate de la transformación de un depósito con estructura esférica (formada por polímeros) o lisa y sin grumos (formada por monómeros). El trabajo ofrece una visión de los procesos de silicificación de comunidades microbianas en entornos geotermale y su posterior modificación diagenética.



**Fig. 5.9.** Difractogramas de DRX de los sucesivos cambios mineralógicos en el paso de ópalo A a ópalo CT. A) ópalo A con un pico ancho centrado a 4.00 Å; B) ópalo A con un pico ancho centrado a 4.09 Å; C) Mezcla de ópalo A y CT con un pico ancho y agudo centrado a 4.09 Å; D) Mezcla de ópalo A y CT con un pico agudo centrado a 4.00 Å y desarrollo del hombro de la tridimita a 4.23 Å; E) ópalo CT con el típico pico centrado a 4.00 Å y el hombro de la tridimita a 4.23 Å. Modificado de Lynne y Campbell (2004).

Mizutani, (1977) consideraba que el paso de ópalo A a ópalo CT se produce en estado sólido, a partir del hecho de que la reorganización estructural de la cristobalita, reflejada por el cambio en la posición de la reflexión (101), es continua y progresiva según aumenta la cantidad de cristobalita durante la diagénesis; en contraste con el aumento discontinuo de la cantidad de cuarzo.

Williams *et al.*, (1985) y también Jones y Renaut (2007) consideran que el paso de ópalo A a cuarzo se produce por un proceso de disolución-reprecipitación y que el paso de ópalo A a ópalo CT no es continuo, si no que es escalonado y supone una serie de pasos intermedios. Hesse (1990a) expone que esta transformación escalonada también se da en el paso de ópalo CT a cuarzo. La transformación está regida por procesos de *Ostwald ripening* y se debe a que las fases menos ordenadas (como el ópalo A) tendrán tasas de nucleación y crecimiento más rápidas que las fases más ordenadas (como el cuarzo), incluso aunque el grado de sobresaturación sea menor para las primeras.

El reciente trabajo de Jones y Renaut (2007) hace una descripción exhaustiva, completa y clarificadora de los variados cambios texturales que acompañan la transición de ópalo A a ópalo CT en *sinters* hidrotermales de Islandia. En este trabajo se distinguen los distintos tipos de organización interna en el ópalo A y en el ópalo CT.

Los principales factores que controlan los procesos de envejecimiento son el tiempo y la temperatura. Sin embargo existen otros factores que pueden hacer variar la secuencia diagenética. En un contexto de diagénesis meteórica el envejecimiento se ve favorecido por el ambiente vadoso (Alonso-Zarza y Bustillo, 2007).

Williams *et al.*, (1985) describen la secuencia diagenética que sufren los restos biosilíceos marinos durante el enterramiento y exponen que la secuencia habitual durante la diagénesis de enterramiento (ópalo A → ópalo CT → cuarzo) puede verse alterada. En sistemas con impurezas puede que no se dé el estado intermedio de ópalo CT. La presencia de detriticos puede afectar la secuencia diagenética retardando el paso de ópalo A a ópalo CT, dando lugar a formas más ordenadas de ópalo CT y acelerando el paso de ópalo CT a cuarzo; estos efectos podrían estar causados por la adsorción de sílice en los minerales detriticos. La precipitación de zeolitas, por otra parte, puede producir la disminución de la concentración de sílice por debajo de la saturación en cuarzo en los fluidos. Hesse (1990a) a partir de los resultados de otros autores considera que las silicificaciones en carbonatos envejecen más rápidamente que en arcillas. Herdianita *et al.* (2000) evalúan los factores que pueden acelerar el proceso de recristalización: presencia de otras sustancias en el *sinter* (calcita, materia orgánica), una alta temperatura de deposición y procesos de calentamiento postdeposicionales.

Los controles en la tasa de transformación de la sílice durante el envejecimiento de sedimentos biosilíceos en ambiente marino están controlados principalmente por la temperatura y la presión tiene un efecto insignificante en las profundidades en las que se producen las transformaciones Hesse (1990a). Hesse considera también que el tiempo puede ser el factor principal en sistemas con bajas temperaturas.

Los tiempos de envejecimiento, estudiados en *sinters* hidrotermales formados en presencia de otras sustancias (p. ej. calcita, azufre, restos vegetales), son variables según los estudios de Herdianita *et al.*, (2000). Para el paso del ópalo A al ópalo C sólo son necesarios tiempos de unos 50 años (sin necesidad de que aparezca ópalo CT como fase intermedia), mientras que para la transformación a cuarzo microcristalino se puede producir en unos 50.000 años. Wray (1999) da valores de 30.000 años para envejecimiento de espeleotemas de ópalo A que se desarrollan en areniscas de las proximidades de Sidney.

Un ejemplo claro de las consecuencias que puede tener el paso de ópalo A de origen biogénico a ópalo CT a gran escala lo da Davies (2005), que describe los procesos de subsidencia diferencial en una gran área del fondo oceánico del margen noreste del Atlántico. En este caso la disminución de volumen asociada a la pérdida de agua del ópalo A durante envejecimiento es la causa de la subsidencia del fondo oceánico.

#### 5.7.2.2. Rocas de la sílice relacionadas con surgencias

En relación a surgencias de agua (fría o hidrotermal) es frecuente la formación de encostramientos superficiales o *sinters*, especialmente en surgencias hidrotermales, debido a la disminución de la solubilidad de la sílice al disminuir la temperatura Jones (2003). La disminución de la solubilidad con la temperatura es el principal factor en la precipitación de la sílice de origen hidrotermal. La formación de colonias de diatomeas y otros organismos también es de gran importancia, como se ha visto en el apartado 5.5.2 Influencia biológica.

Los encostramientos pueden formarse en los puntos de salida de agua (Renaut *et al.*, 2004), en los canales que se formen para drenar el agua (Guidry y Chafetz, 2002), en lagos alimentados por las aguas hidrotermales (Jones *et al.*, 2007) o en el interior de la roca o sedimento (Alexandre *et al.*, 2004).

Trewin *et al.* (2003) estudian la formación de cherts en pequeñas charcas y canales alimentados por aguas hidrotermales, tanto en condiciones subaéreas como subacuáticas y las compara con los sinters de Yellowstone National Park. La presencia de altas concentraciones de silicio en las aguas hidrotermales (p. ej. unas 130 ppm de Si en Octopus Spring, Yellowstone según Yee *et al.*, 2003), favorece la formación de *sinters*.

Birney De Wet y Hubert (1989) describen procesos de precipitación directa de sílice en un lago alcalino debido a la influencia de surgencias hidrotermales.

Las surgencias hidrotermales pueden provocar la formación de silcretas subsuperficiales (distintas de los *sinters*: costras superficiales relacionadas a surgencias) debido a las altas concentraciones de sílice que pueden incluir las aguas a elevada temperatura (Alexandre *et al.*, 2004).

En la *Officer Basin*, en Australia del Sur Southgate *et al.* (1989) estudian una cuenca endorreica alimentada por surgencias donde se desarrolla un lago salino con playa alcalina. El conjunto de los procesos diagenéticos, incluyendo la formación de silcretas, se integra en el entorno paleogeográfico y se explica en función de las condiciones ambientales. Los encostramientos relacionados a surgencias en muchas ocasiones son de ópalo A, y por tanto susceptibles de generar la silicificación de otros sedimentos.

Birney De Wet y Hubert (1989) describen un lago carbonático en el que se produce el reemplazamiento de carbonatos debido a la entrada de sílice a través de surgencias hidrotermales. La precipitación es inducida por la entrada de aguas hidrotermales evaporadas (alcalinas y con alta concentración de sílice) en dominios de menor pH inducidos por plantas.

En lagos alimentados por manantiales no termales también se ha descrito la formación de silcretas (Deocampo y Ashley, 1999). El mecanismo de silicificación propuesto es la disminución del pH. El pH disminuye como respuesta al aumento de la  $P_{CO_2}$  originado por la

respiración de las plantas y a la descomposición de la materia orgánica en los puntos de salida del agua.

Procesos de incorporación de sílice a través de flujos verticales de agua son frecuentes en la formación de silicificaciones freáticas. Thiry (1997) tras Guillou y Ndiaye (1988) presenta la migración artesiana a través de fracturas como un proceso que genera la silicificación de evaporitas. McBride (1989) describe procesos de silicificación debido a una migración vertical ascendente de más de un kilómetro de los fluidos con sílice.



## 6. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA Y ESTRATIGRÁFICA, ESTRUCTURAS DE DEFORMACIÓN Y SECCIONES LITOLÓGICAS

### 6.1. Localización geográfica y estratigráfica de las secciones

Las rocas sedimentarias y diagenéticas estudiadas forman parte de una serie de secciones litológicas agrupadas en tres zonas geográficas: NE, NW y W. Estas zonas, además de estar geográficamente separadas representan ambientes sedimentarios distintos, por lo que serán tratadas de forma individual en capítulos sucesivos. En la figura 6.1 se muestra la localización geográfica de las tres zonas y la de las secciones estudiadas en cada una.

Mediante una extensa campaña de campo y con el apoyo de las hojas MAGNA y publicaciones específicas de cada zona se ha establecido la situación estratigráfica de las secciones establecidas a partir del estudio de columnas. Estas secciones quedan incluidas casi exclusivamente dentro de la Unidad Intermedia del Mioceno (Fig. 6.2) y más minoritariamente en la base de la Unidad Superior. La localización estratigráfica de las secciones y las litologías mayoritarias son:

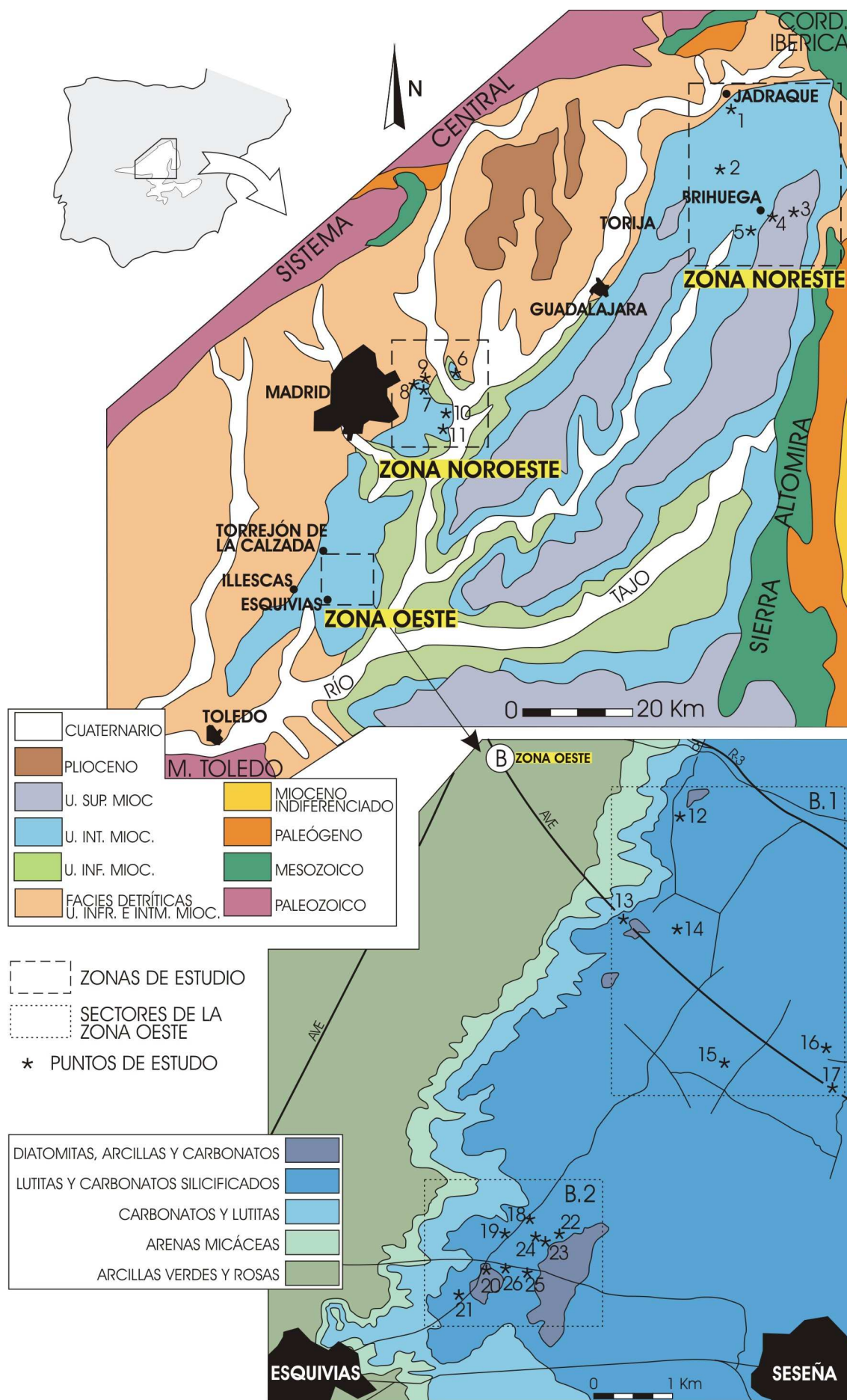
#### ZONA NW:

- (1) Casa Montero y M50: Incluyen la parte alta de la Unidad Inferior y la mayor parte de la primera secuencia de la Unidad Intermedia. Comprende la unidad de arcillas verdes y la unidad de arcillas pardas, arcosas y carbonatos descritas por Brell *et al.*, (1985).
- (2) Urbanización los Berrocales: Se localiza en la base de la primera secuencia y se ubica debajo del techo de la unidad de arcillas verdes, que da paso a la unidad de arcillas pardas, arcosas y carbonatos (Brell *et al.*, 1985).
- (3) Casa Blanca, Cerro de la Mesa y M40: Estas secciones representan la parte alta de la primera secuencia y están formadas por lutitas, arcosas y carbonatos.

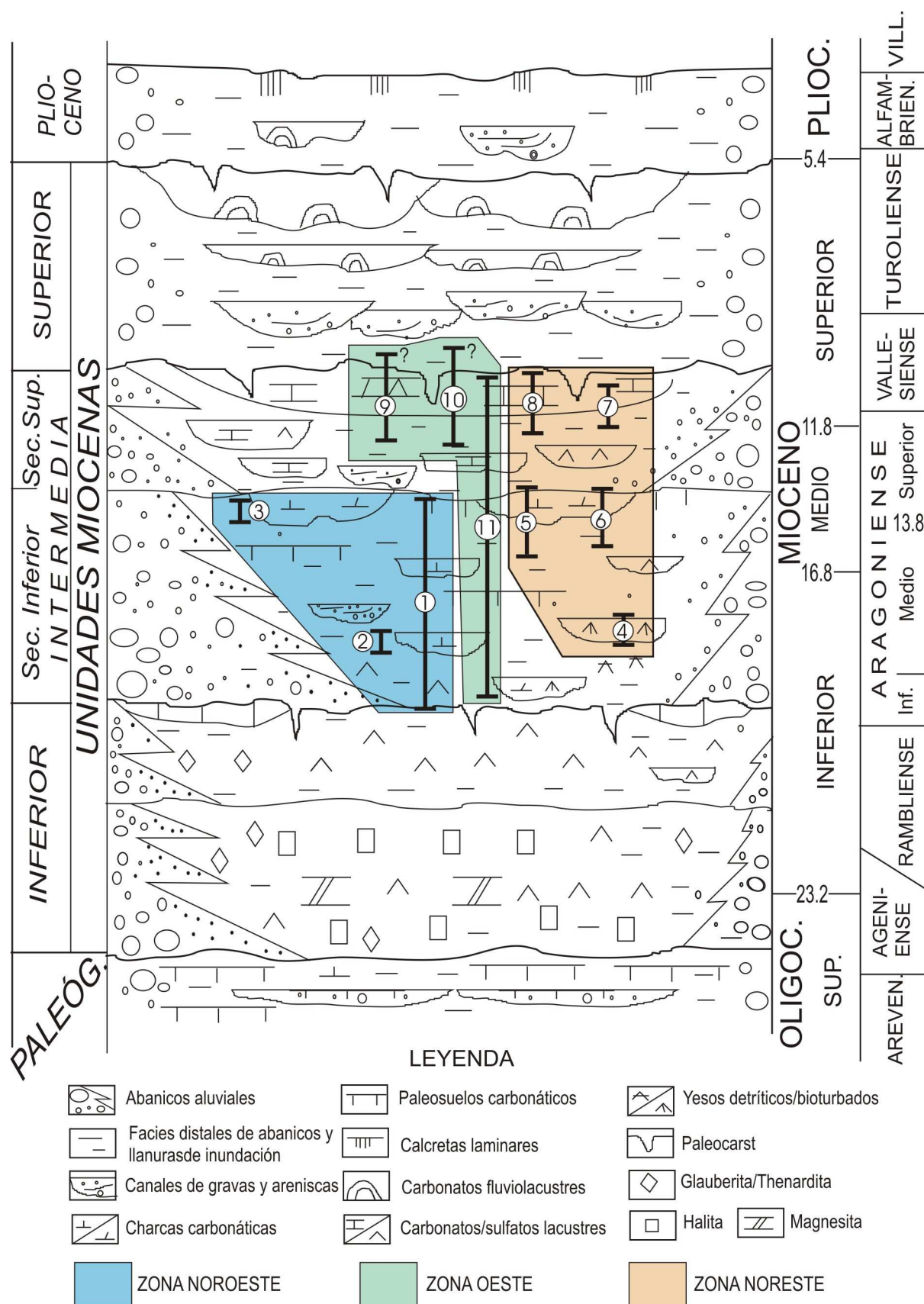
#### ZONA NE:

- (4) Los Yesares: Parte alta de la unidad detrítica I, en la primera secuencia de la U. Intermedia (ver apartado 6.2.1. Estratigrafía de la Zona NE). En este punto se encuentran yesos frecuentemente bioturbados (Alonso-Zarza, 1989).
- (5) Brihuega: Desde la parte baja hasta el techo de la unidad mixta I en la Zona NE. Son carbonatos y lutitas.
- (6) Palazuelos: Parte alta de la primera secuencia; desde la parte baja al techo de la unidad mixta I. Está formada por lutitas margas y carbonatos.
- (7) Jadraque: Parte superior de la unidad mixta II e inferior de la unidad carbonática superior. Incluye lutitas margas y carbonatos
- (8) Muduex: Parte alta de la Unidad Intermedia en la Zona NE. Desde la unidad mixta II hasta el techo de la carbonática superior. Son lutitas, margas y carbonatos.

**Fig. 6.1.** (Página siguiente) Localización geográfica de las áreas y puntos de estudio. A) Esquema geológico de la Cuenca de Madrid. Modificado de Alonso-Zarza *et al.* (2004). B) Esquema geológico detallado de la zona Oeste. B.1) Sector del Cerro de los Batallones; B.2) Sector de Esquivias-Malcovadeso. Modificado de Bellanca *et al.*, (1992). Puntos de realización de columnas y toma de muestras: 1 Jadraque, 2 Muduex, 3 Palazuelos, 4 Brihuega, 5 Los Yesares, 6 Berrocales, 7 Casa Blanca, 8 M40-San Fernando, 9 Cerro de la Mesa, 10 CasaMontero, 11 M50, 12 Cerro de los Batallones, 13 Túnel AVE Oeste, 14 Mina Velasco, 15 Valdeinfierno, 16 Las Campanillas, 17 Túnel AVE Este, 18 El Monte, 19 Boca de la Zorra, 20 Cristina, 21 Cerro Taragudo, 22 La Cara, 23 La Torralba, 24 Malcovadeso, 25 La Botija y 26 La Lastra.







**Fig. 6.2.** Localización estratigráfica de las secciones estudiadas: 1 Casa Montero y M50; 2 Urbanización los Berrocales; 3 Casa Blanca, Cerro de la Mesa y M40; 4 Los Yesares; 5 Brihuega; 6 Palazuelos; 7 Jadraque; 8 Muduex; 9 Esquivias-Malcovadeso; 10 Cerro de los Batallones; 11 Túneles del AVE. Modificado de Alonso-Zarza *et al.*, (2004).

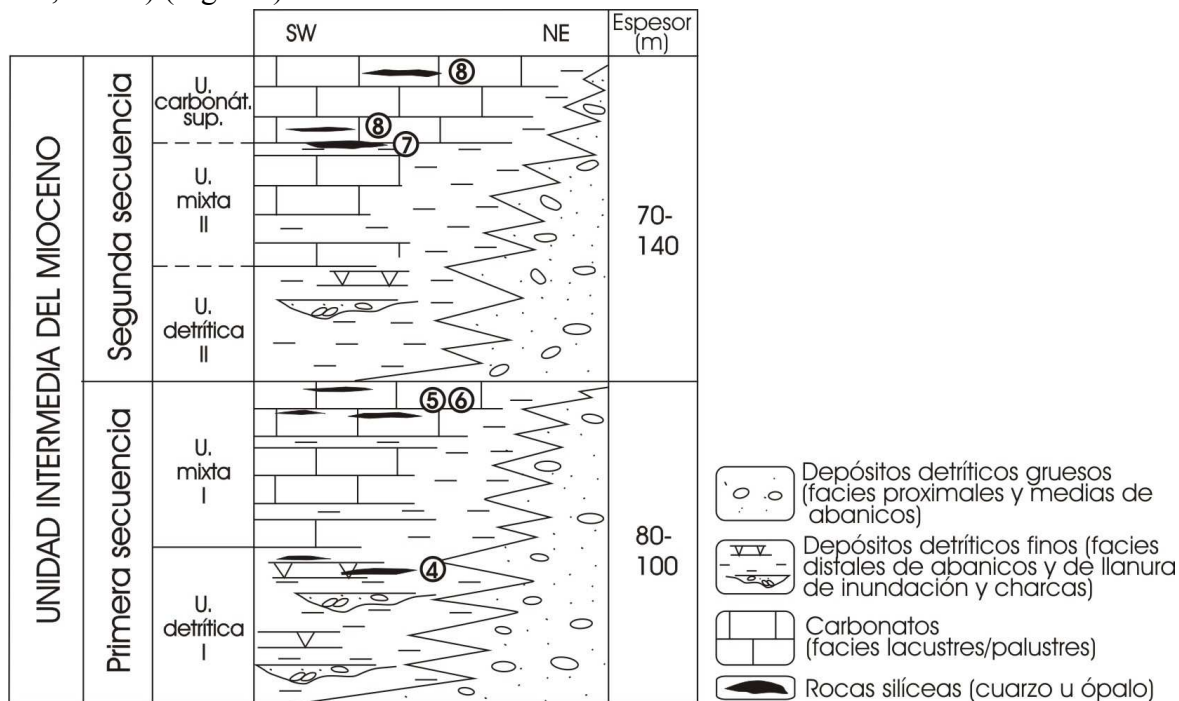
**ZONA W:**

- (9) Sector de Esquivias-Malcovadeso: Engloba una serie de secciones incluidas en la parte alta de la Unidad Intermedia. Estas secciones corresponden principalmente a la unidad I de *Bellanca et al.* (1992) y en algunas se incluye parte de la unidad II. Incluyen lutitas, margas y carbonatos.
- (10) Sector del Cerro de los Batallones: Incluye varias secciones que representan la parte alta de la Unidad Intermedia, en algún caso se registra el tránsito a la Unidad Superior. Incluyen lutitas, margas, carbonatos y lutitas con arenas.
- (11) Secciones del AVE: Incluyen la práctica totalidad de la Unidad Intermedia y están formadas por arenas, lutitas y carbonatos.

**6.2. Consideraciones previas****6.2.1. Estratigrafía de la Zona Noreste**

La Unidad Intermedia en la zona NE presenta unas características estratigráficas significativamente distintas a las del resto de la cuenca. Por este motivo es importante hacer una revisión detallada de la estratigrafía de la zona, enfocada a interpretar correctamente la ubicación estratigráfica de las secciones estudiadas.

En términos generales, se pueden establecer dos secuencias correlacionables con las dos secuencias en las que se ha dividido la Unidad Intermedia en otras partes de la cuenca. La primera secuencia consta de la *unidad detrítica I* y *unidad mixta I*. La segunda secuencia consta de la *unidad detrítica II*; *unidad mixta II* y *unidad carbonática superior* (Alonso-Zarza *et al.*, 1990a) (Fig. 6.3).



**Fig. 6.3.** Esquema estratigráfico de la Unidad Intermedia del Mioceno en la Zona NE. Se Indica la posición estratigráfica de las secciones (mismos números que los utilizados en la Fig. 6.2): 4 Los Yesares; 5 Brihuega; 6 Palazuelos; 7 Jadraque; 8 Muduex.

La unidad detrítica I está marcada por una entrada de terrígenos sobre las facies carbonáticas palustres de la Unidad Inferior. Está compuesta por lutitas rojas illíticas algo

arenosas con algunos cuerpos canaliformes o en forma de *sheets* depositados en un sistema fluvial encajado en llanuras de inundación amplias y desarrollo de niveles de encostramiento calcáreo en las zonas de menor tasa de sedimentación.

La unidad mixta I está caracterizada por un aumento de los términos carbonáticos respecto a la unidad anterior. Se compone principalmente de carbonatos intercalados con niveles de lutitas rojas. Los carbonatos están marmorizados, tienen rasgos de exposición subaérea y en algunos casos son micritas más homogéneas con restos de fauna y flora. En la parte norte se trata de sistemas aluviales-fluviales y palustres con procesos de edafización. Algo más hacia el sur pasan a sistemas lacustres relativamente estables. Tanto la potencia como la frecuencia de los niveles de carbonatos aumentan hacia el S y el O aunque en general la asociación de facies, y en consecuencia la distribución de los sistemas sedimentarios, es bastante variable.

La base de la unidad detrítica II está marcada por la entrada de terrígenos sobre el último nivel de carbonatos de la unidad mixta I. Se compone principalmente de lutitas rojas con frecuente moteado verde vertical y predominio de illita, entre las que se intercalan lechos arenosos que pueden incluir gravas y niveles edáficos carbonáticos con estructura nodular o prismática. Hacia el S y el W los carbonatos son más frecuentes. El sistema deposicional es análogo al de la unidad detrítica I.

La unidad mixta II se caracteriza por una mayor presencia de niveles carbonáticos, que se sitúan sobre los terrígenos de la unidad anterior. Está compuesta por carbonatos con intercalaciones de lutitas rojas de características y proporciones variables. En unas zonas se compone de niveles de calizas micríticas (marmorizadas y con rasgos de exposición subaérea que disminuyen hacia el O) o de carbonatos blanquecinos con estructura prismática o nodular intercalados con finas láminas de sepiolita y/o paligorskita. En otras zonas encontramos más depósitos terrígenos finos siendo frecuente las lutitas rojas con moteado verde e importantes niveles de carbonatación progresiva marmorizados, rasgos de exposición subaérea y procesos edáficos. Todos estos depósitos han permitido establecer que fue un área de margen lacustre, extensa y con escasa pendiente, en la que durante los momentos de mayor actividad tectónica se produce la progradación de los sistemas aluviales marginales y la retracción de los sistemas lacustres, que se instalan en zonas algo más alejadas de los márgenes de la cuenca (Alonso-Zarza *et al.* 1990).

La unidad carbonática superior está constituida por niveles de calizas micríticas con intercalaciones de lutitas rojas y verdes en niveles finos con proporciones menores de illita en relación con las unidades terrígenas. En las áreas marginales los términos dominantes pasan a ser lutitas rojas y margas blanco-amarillentas en las que se intercalan calizas micríticas marmorizadas y con rasgos de exposición subaérea. Esta unidad se depositó en un sistema palustre/lacustre somero, carbonático y escasamente salino de extensión variable (Alonso-Zarza *et al.*, 1990).

Los estudios de las rocas de la sílice en la Zona NE de la Cuenca de Madrid son escasos. Trabajos anteriores han establecido que son fundamentalmente de cuarzo, con excepción del área de Jadraque (Bustillo, 1976a).

## 6.2.2. Estructuras de deformación

### 6.2.2.1. Zona Noroeste

En este apartado vamos a tratar una serie de estructuras de deformación observadas durante el trabajo de campo. Tenemos que señalar que este estudio no tiene un objetivo estructural ni pretende ser un análisis detallado de las estructuras de deformación presentes en los sedimentos miocenos de la cuenca; sin embargo en esta zona se han reconocido estructuras, que como se verá más adelante, pueden tener cierta relación con los procesos sedimentarios y diagenéticos objeto de esta tesis. Las estructuras corresponden principalmente a: pliegues, fallas normales, fallas inversas de alto ángulo y deslizamientos tipo *slump*.

Los pliegues forman anticlinales y sinclinales con una longitud de onda variable (en general de orden decamétrico). El plegamiento no es homogéneo, si no que los pliegues presentan cambios bruscos de curvatura, pasando de pliegues suaves con una longitud de onda alta a pliegues más cerrados y asimétricos (Fig. 6.4). Las direcciones de charnela suelen ser N-S o NE-SW, aunque otras direcciones también se han reconocido.



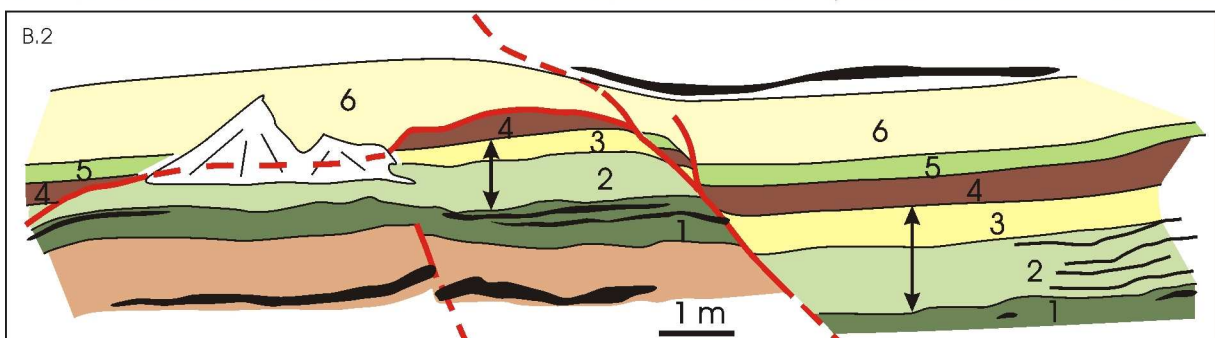
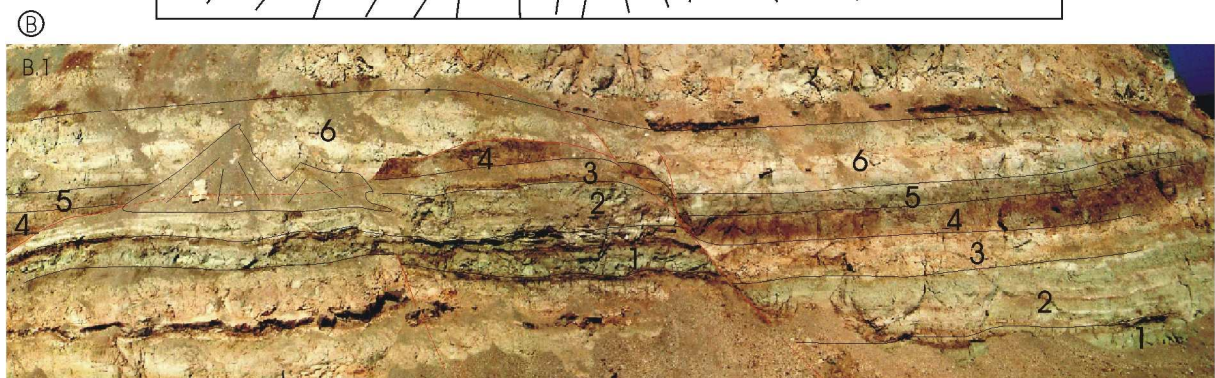
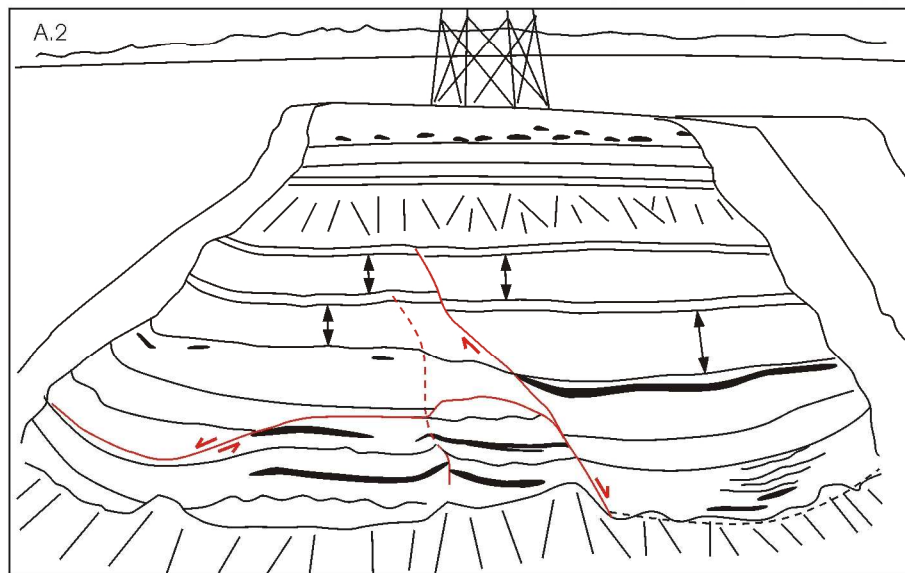
**Fig. 6.4.** Foto de campo de los niveles plegados, formando un sinclinal asimétrico en uno de los afloramientos de las obras del cruce entre la R3 y la M50.

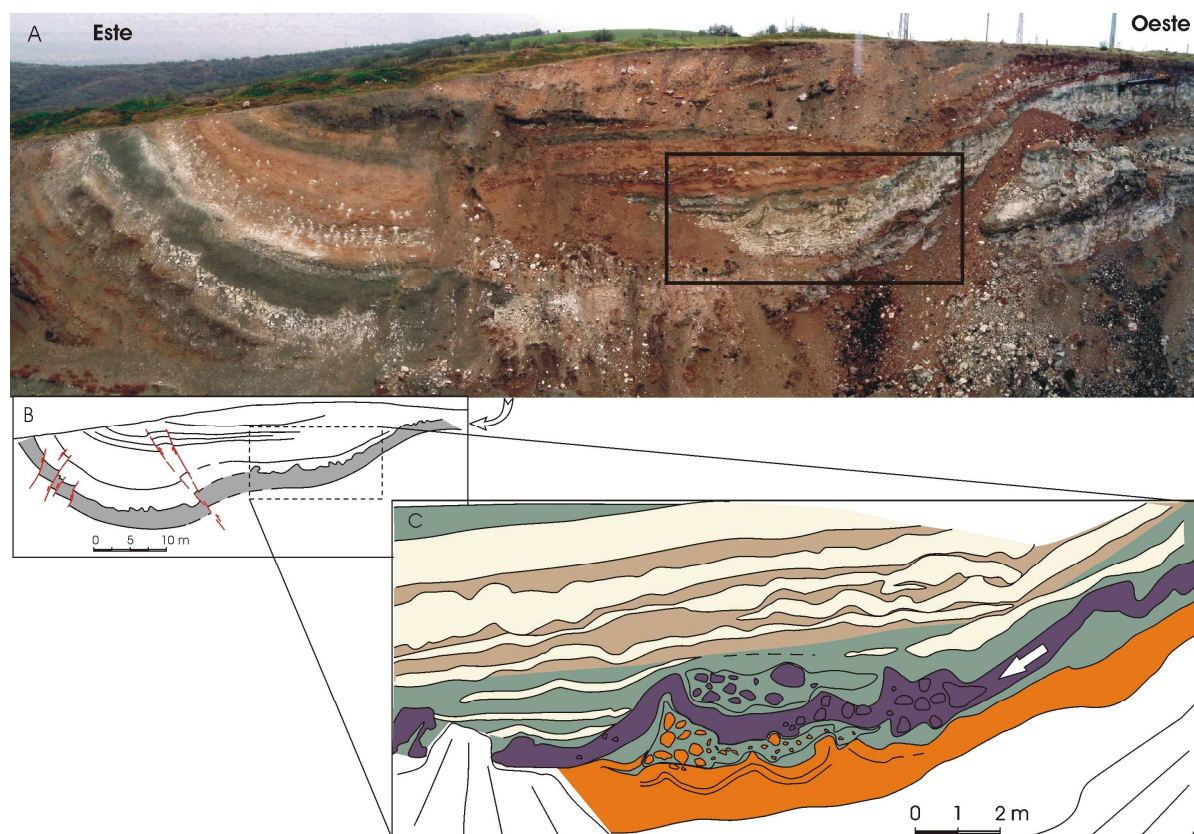
Las fallas normales generan estructuras complejas con planos de falla cóncavos hacia el lado de buzamiento (la falla normal en la parte izquierda de la Fig 6.5 A tiene un plano de fractura con forma de cuchara). Asociadas a estas fracturas hay variaciones de espesor en los niveles sedimentarios a ambos lados de la falla (Fig 6.5; ver más abajo las columnas de detalle en la Sección del cruce de las autopistas M50 y R3).

Las fallas inversas observadas en esta zona tienen tamaños variables. Aparecen como pequeñas fracturas asociadas a los flancos de pliegues sinclinales en los que hay niveles duros incluidos entre materiales blandos (Fig. 6.6 A y B). En estos puntos los materiales blandos se deforman y los duros se fracturan (Fig. 6.7). También puede encontrarse fallas inversas de mayor tamaño en el núcleo de sinclinales (Fig. 6.6 A y B).

**Fig 6.5.** (Página siguiente) Afloramiento de una parte de la sección de la M50. **A)** Vista general del afloramiento. Alto visible de la torre de electricidad 4 m aprox. El recuadro marca la ubicación de la zona ampliada en **B)** donde se han numerado los estratos de 1 a 6 para facilitar su identificación. A.1) y B.1) fotografías de las distintas partes del afloramiento, aumentado el contraste para resaltar los cambios de color. A.2) y B.2) Esquemas del afloramiento marcando los límites de capa (líneas negras) y las fallas (líneas rojas); las flechas dobles marcan variaciones de espesor en los niveles. Las capas y nódulos negros corresponden a rocas de la sílice.

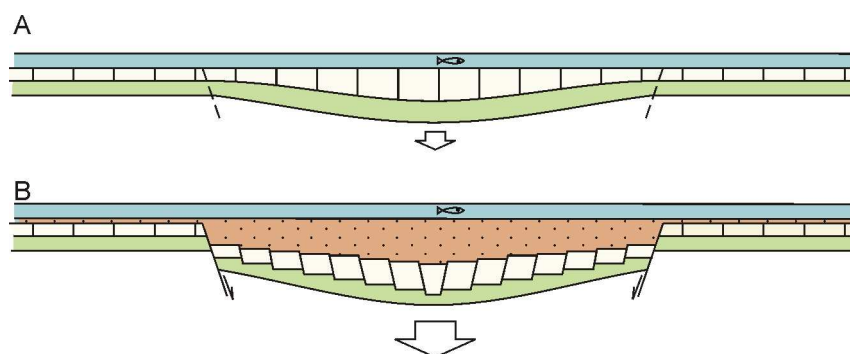






**Fig. 6.6.** **A)** Foto de campo de una estructura sinclinal en los niveles de la Unidad Intermedia tomada durante las obras de la M50. Nótese el cambio de espesor del tramo marrón claro a la izquierda de la foto. **B)** Esquema simplificado de la morfología de los niveles, pueden apreciarse variaciones de espesor en el flanco Este. **C)** Esquema de una estructura de deformación tipo slump sinsedimentario presente en el flanco Oeste del sinclinal. Misma localización que la columna general de esta sección.

En uno de los afloramientos de la M50 se ha reconocido una estructura de deformación semiplástica interpretada como un paleodeslizamiento tipo *slump* (Fig. 6.6 C) asociado al flanco de uno de los sinclinales. En ella se han reconocido varios pliegues pequeños con morfología irregular ligeramente recumbente y estratificación convoluta, formados por conglomerados matriz-soportados de cantos redondeados. La deformación no afecta a los niveles superiores, que se depositan en *onlap* sobre el flanco de la estructura.



**Fig. 6.7.** Esquema sintético del comportamiento observado de niveles blandos (color verde liso) y duros (color blanco con rayas) en un punto de subsidencia sinsedimentaria. **A)** La subsidencia origina niveles más potentes en las zonas de hundimiento. **B)** Cuando la subsidencia es mayor los niveles blandos se estiran y deforman, mientras los niveles duros generan un sistema de fracturas normales para ajustar la deformación. El hueco que se genera es rellenado por nuevos sedimentos (color marrón con punteado). La escala horizontal es de pocas decenas de metros.



También es interesante indicar que en esta zona son frecuentes las variaciones de espesor de las capas, observándose capas de 1 m de espesor que se acuñan y desaparecen en pocas decenas de metros.

Este conjunto de estructuras se han interpretado como la respuesta de los materiales aflorantes a hundimientos sinsedimentarios (y posteriores) muy localizados. Estos hundimientos pueden estar causados por procesos halocinéticos (disolución-movimiento) de yesos infrayacentes (Bromley, 1989; Bromley, 1991). En la zona de estudio se considera que son una consecuencia de la subsidencia originada por la disolución de los yesos infrayacentes de la Unidad Inferior. Estructuras similares se han reconocido en sedimentos recientes de otras áreas de la Cuenca de Madrid (Gutiérrez *et al.*, 2008) y en sedimentos antiguos en otras cuencas neógenas de la península (Calvo *et al.*, 1999b; Sanz-Rubio *et al.*, 2001).

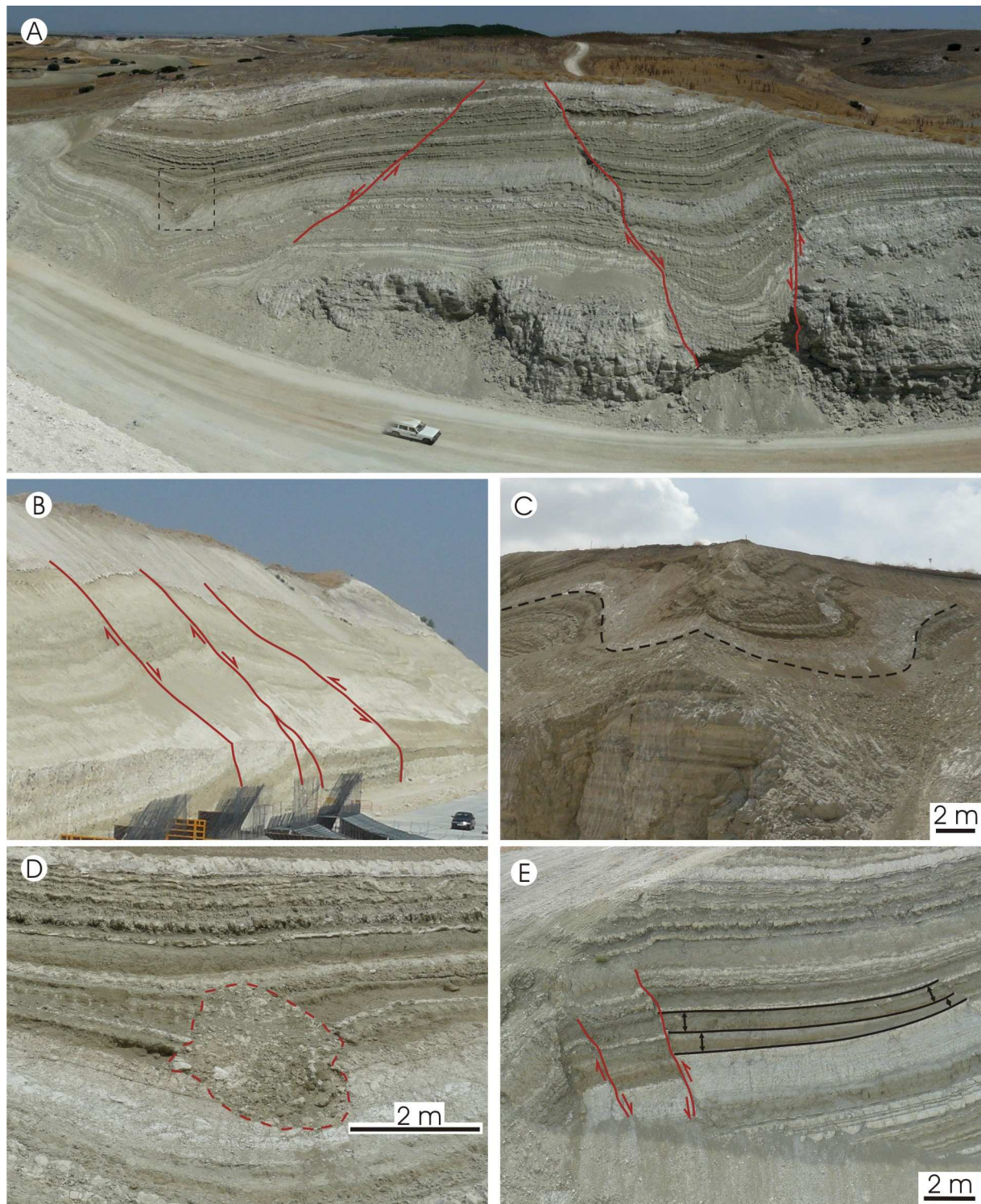
Las fallas inversas podrían estar relacionadas con dos tipos de procesos: vuelcos del plano de falla en fallas normales al alcanzar la superficie (este proceso se discute con más detalle a continuación en la Zona W) o compresión producida en puntos de subsidencia con márgenes en embudo. La subsidencia de rocas o sedimento en un hueco que es más estrecho en la parte inferior puede generar esfuerzos compresivos debidos a la disminución del espacio disponible. Las fracturas asociadas a niveles duros de los flancos de pliegues pueden deberse al comportamiento frágil de estos sedimentos durante el hundimiento (Fig 6.7). Aunque en el afloramiento aparecen como fracturas inversas debieron ser fracturas normales que han basculado debido a la continuación de los procesos de hundimiento, que se siguen produciendo en el cuaternario (Gutiérrez *et al.*, 2008).

#### 6.2.2.2. Zona Oeste

En esta zona, al igual que en la Zona NW, también se han encontrado estructuras de deformación de diversas escalas. En esta zona las fallas son más frecuentes que los pliegues debido a la mayor presencia de materiales duros en la parte alta de la secuencia miocena estudiada (carbonatos y rocas de la sílice). Las fallas aquí son más frecuentes que en la Zona NW. Las estructuras más significativas encontradas en la zona se exponen a continuación.

En los taludes realizados por las obras del AVE al sur del Cerro Espartinas (parte oriental de la Zona Oeste, Fig. 6.1) se han reconocidos varios tipos de estructuras de deformación. Por un lado se han observado fallas normales en estructuras tipo *horst*. El tamaño de los bloques levantados es variable (de escala métrica a decamétrica), pudiendo afectar a toda la serie (zona central de la Fig. 6.8 A) o sólo a la parte inferior. En este punto la base de la secuencia está formada por niveles duros parcialmente yesíferos en los que hay huecos rellenos de bloques métricos de los mismos materiales duros y donde se introducen los materiales blandos superiores. Las estructuras de hundimiento están flanqueadas por fallas normales subverticales que dan lugar a una morfología en embudo (parte derecha de la Fig. 6.8 A). Cerca de la superficie se puede producir el vuelco de la falla y dar lugar a fallas inversas (parte superior derecha de la Fig. 6.8 A)

En el afloramiento de La Lastra (sector de Esquivias) se ha reconocido un sistema de pequeñas fracturas normales, similares a fallas en dominó, que afectan a un único estrato relativamente duro entre sedimentos más blandos. En los taludes del túnel AVE Oeste



**Fig. 6.8.** **A)** Fotografía de la pared norte del túnel AVE Este, se observan fracturas (línea continua) y el hundimiento local de materiales blandos lutíticos en huecos de los niveles más duros y yesíferos inferiores. Nótese la estratificación horizontal de los niveles duros, la formación de fallas normales y el basculamiento de la falla más a la derecha, que pasa a ser inversa en la parte superior para después desaparecer. El contacto con los yesos de la Unidad Inferior del Mioceno se encuentra a 2-3 m por debajo del afloramiento. El recuadro marca la ubicación de D. **B)** Fotografía de la pared sur del túnel AVE Oeste, se aprecian varias vallas subverticales que generan bloques basculados. Coche en la esquina inferior derecha para escala. **C)** Hundimiento de materiales blandos relleno un hueco de los niveles inferiores. La sección en ángulo permite apreciar la morfología tridimensional. **D)** Fotografía de un conducto inclinado con un diámetro horizontal de 2.5 m y relleno clástico. **E)** Fotografía donde se observa un nivel con aumento de espesor hacia la zona izquierda, de mayor hundimiento, el nivel superior no varía de espesor (las flechas resaltan los espesores).



realizado durante las obras del AVE Madrid-Valencia se han reconocido fracturas con decenas de metros de afloramiento vertical, saltos de hasta 2 m y separaciones de varias decenas de metros que dan lugar a bloques basculados (Fig. 6.8 B). Los bloques basculados separados por fallas son relativamente frecuentes en toda la zona, pudiendo estar inclinados todos los bloques hacia el mismo lado o de forma aleatoria. Se ha observado que la zona de mayor hundimiento corresponde a una alineación aproximadamente NNE-SSW aproximadamente coincidiría con el afloramiento de Valdeinfierno (Fig. 6.1).

En los taludes del túnel AVE Este también se han llegado a reconocer estructuras de hundimiento de materiales plásticos en huecos formados en los niveles inferiores (Fig. 6.8 C). Otra estructura reconocida en este punto es un conducto inclinado de unos 2 m de diámetro con relleno de bloques y materiales de la propia secuencia (Fig. 6.8 D), similares a los descritos por Gutiérrez *et al.* (2008) en la Unidad Intermedia con rellenos cuaternarios. En la superficie del suelo de una cantera situada en Malcovadeso (sector de Esquivias) se ha encontrado una zona circular de varios metros de diámetro formada por brechas en las que se mezclan bloques de yesos, lutitas y carbonatos (Silva, P. *com. Pers.*, 2005) que podrían corresponder a estructuras similares a las aquí descritas.

En esta Zona W se han observado también aumentos de espesor y aparición de nuevos niveles en los puntos de hundimiento (Fig. 6.8 E), lo que refleja claramente procesos de hundimiento coetáneo a la sedimentación. Variaciones de espesor en distintos puntos de la secuencia sedimentaria ya fueron descritas por Leguey *et al.* (1985).

Al igual que en la Zona Noroeste aquí se interpretan las estructuras observadas como generadas por procesos locales de subsidencia debida a la disolución de los yesos infrayacentes de la Unidad Inferior. La disolución y posterior subsidencia también da lugar a la formación de los bloques hundidos y levantados separados por fallas, con el hundimiento más importante identificado en un banda aproximadamente N-S que ocupa la parte central de esta Zona W y que pasaría por el afloramiento de Valdeinfierno. En esta zona de mayor hundimiento se han reconocido terrazas plio-cuaternarias potentes cubriendo la serie miocena, descritas al final del capítulo.

Las fracturas normales asociadas a niveles duros tendrían un origen similar al expuesto en la Zona Noroeste. El vuelco en superficie de los planos de fallas normales es frecuente en materiales no consolidados y son característicos de zonas volcánicas y colapsos de caldera (Álvarez-Gómez, *com. pers.*, 2008). Se produce cuando el empuje lateral del flanco levantado deja de estar compensado por la presencia del labio hundido. El hundimiento de un bloque genera un escalón que tiende a ser rellenado por el bloque levantado y el plano de falla se vuelca hacia adentro, dando lugar a una falla inversa de alto ángulo.

### **6.3. Descripción de las secciones**

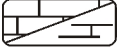





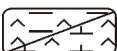

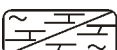

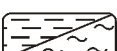

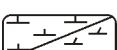











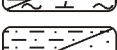
























#### **6.3.1. Zona Noreste**

##### **6.3.1.1. Unidad detrítica I (primera secuencia de la Unidad Intermedia)**

##### **Sección de Los Yesares**

Se localiza en las proximidades del punto kilométrico 28.3 de la carretera CM-2005, a

unos 2 Km al sur de Brihuega (Aznar-Aguilera *et al.*, 1990). Se han realizado dos columnas, una en la ribera este del río Tajuña y otra en la oeste.

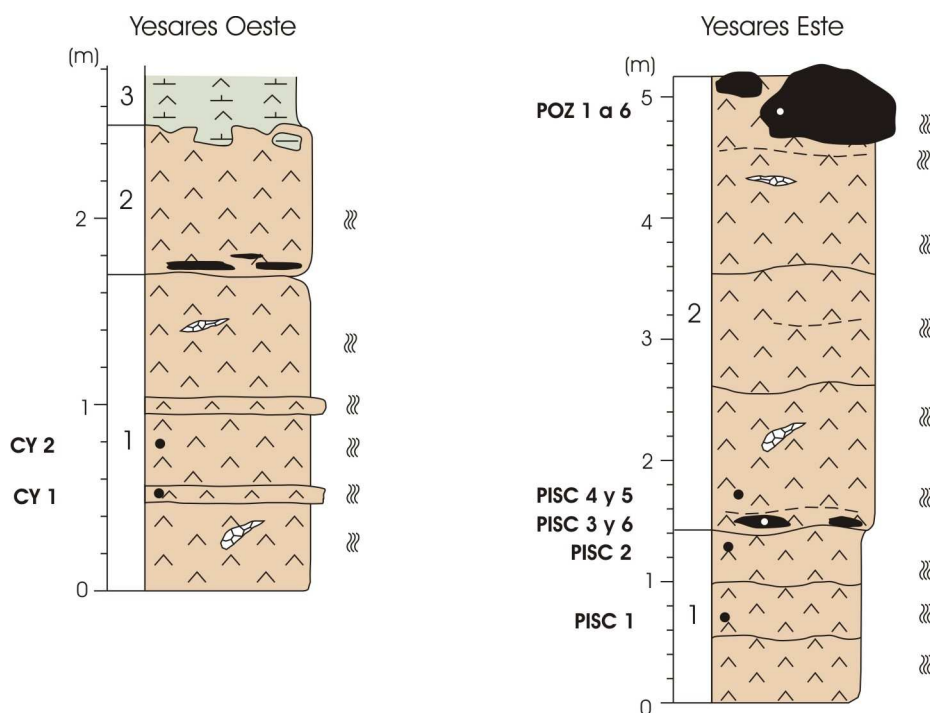
<b>LEYENDA</b>	
<b>LITOLOGÍAS</b>	<b>SÍMBOLOS</b>
 Caliza / Caliza blanda	 Oncolitos
 Dolomía / Dolomía blanda	 Gasterópodos / Fragmentos de gast.
 Yesos	 Ostrácodos
 Yesos con lutitas/margas	 Caráceas
 Caliza / Dolomía con sepiolita	 Fitólitos
 Lutitas / Sepiolita	 Diatomeas
 Marga / Marga dolomítica	 Espículas de esponjas síliceas
 Calizas cristalinas de textura arenosa	 Tapices micobiales-algares
 Nivel/nódulo de sílex u ópalo. La trama indica la roca caja.	 Micromamíferos
 Silicificación difusa	 Macromamíferos
 Lignitos	 Calcita flotante
 Lutitas / Sepiolita con calcita / dolomita	 Pseudomorfos de yeso
 Lutitas y arenas / Arenas	 Bioturbación con rellenos en menisco
 Diatomitas o margas diatomíticas	 Bioturbación de raíces subverticales
 Puntos de muestreo	 Mallas de raíces
 Número de muestra. El nombre se indica en los pies de figura.	 Grietas de desecación
	 Slickensides o planos superf. estriada
	 Intraclastos
	 Cantos blandos
	 Opérculos de gasterópodos
	 Materia orgánica
	 Nódulos de caliza
	 Nódulos de dolomía
	 Pseudomorfos de yeso
	 Cementos de yeso macrocristalino
	 Textura en agregados
	 Textura brechoide
	 Estructura columnar
	 Estructura en panal de abeja
	 Laminación
	 Microkarst
	 Pseudomicrocarst
	 Karst

**Fig. 6.9.** Leyenda de las litologías y símbolos utilizados en las columnas.

Las columnas corresponden a dos secciones de yesos incluidas en un tramo general de unos 48 m. El tramo está compuesto por una sucesión de lutitas y margas yesíferas masivas (que a veces son casi completamente yesos: 95-100% según datos de difracción de R-X) y presenta algún nivel intercalado de calizas micríticas y litoarenitas. Hay rocas de la sílice formando nódulos desde centimétricos hasta métricos incluidos en los yesos y las calizas.

#### Columna Los Yesares Oeste

Las coordenadas UTM son: X = 509787, Y = 4508698 y se encuentra estratigráficamente por encima de la columna este (Fig. 6.10).



**Fig.6.10.** Columnas litológicas de la zona de Los Yesares. Columna Este: los sílex de cuarzo se sitúan en la base y el techo del nivel superior, las superiores son de gran volumen y muy abundantes. Columna Oeste: solo hay rocas de la sílice en la base del nivel superior.

- (1) 1.70 m. Yesos lenticulares de color pardo muy bioturbados con algunos niveles centimétricos más duros y recrystalizados. Planos de estratificación bien definidos e irregulares. Tienen conductos de bioturbación.
- (2) 0.80 m. Yesos lenticulares algo más duros con planos de estratificación irregulares y conductos de bioturbación. Presenta pequeños nódulos de sílex de cuarzo alargados horizontalmente en la parte baja.
- (3) 0.5 m. Margas yesíferas gris verdoso. La base es una cicatriz erosiva.

Estratigráficamente por debajo de la columna oeste se ha localizado un pequeño afloramiento de calizas micríticas con abundantes conductos de bioturbación (Fig. 6.11) que incluyen nódulos centimétricos de sílex de color gris alargados horizontalmente.



**Fig. 6.11.** Calizas micríticas bioturbadas, en lateral incluyen nódulos de sílex. Martillo para escala.

#### Columna Los Yesares Este

Las coordenadas UTM son: X = 510732, Y = 451005 y se encuentra estratigráficamente por debajo de la columna oeste (Fig. 6.10).

- (1) 1.40 m. Yesos lenticulares color pardo claro con planos de estratificación bien definidos e irregulares. Bioturbación abundante.
- (2) 3.75 m. Yesos lenticulares algo más duros con planos de estratificación irregulares, abundantes conductos de bioturbación. Destacan localmente agregados de grandes cristales lenticulares desordenados. También se han encontrado cementos de yeso macrocristalino. El nivel presenta nódulos de sílex de cuarzo de tamaño centimétrico en la parte baja y métrico a techo.

### 6.3.1.2. Unidad mixta I (primera secuencia de la Unidad Intermedia)

#### Sección de Brihuega

El punto de estudio se localiza junto al río Tajuña, antes de su paso por la localidad de Brihuega, a la altura del punto kilométrico 18.8 de la carretera de Brihuega a Masegoso de Tajuña (CM-2011) (Aznar-Aguilera *et al.*, 1990). Se han realizado dos columnas litológicas: la primera en una antigua cantera de sílex en la ribera izquierda del río y está situada más abajo estratigráficamente (columna Brihuega Este Fig. 6.12); la segunda se realizó en la ladera derecha del Tajuña y está ligeramente más alta estratigráficamente (columna Brihuega Oeste, Fig. 6.12). La columna este equivale al primer nivel de la columna oeste.

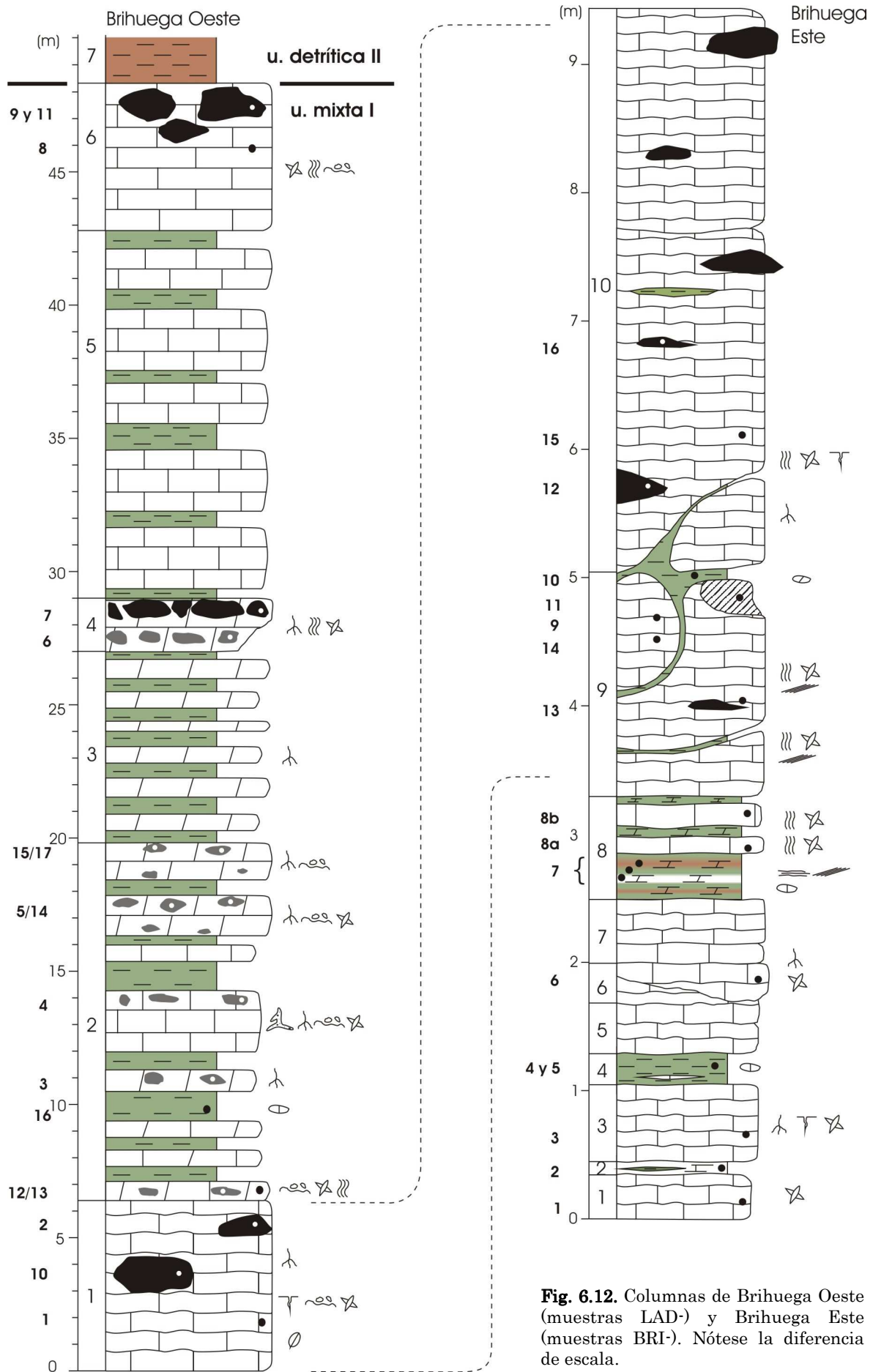
Las secciones estudiadas representan un tramo de unos 55 m donde alternan carbonatos y lutitas verdes y marrones. Las rocas de la sílice se distribuyen a lo largo de toda la serie, aunque pueden distinguirse tres niveles principales de silicificación más intensa. La silicificación puede formar nódulos de tamaños desde centimétrico a métrico o también hay zonas de la roca caja con sílice dispersa.

En el afloramiento de Brihuega Este las calizas muestran procesos de disolución en planos con tendencia horizontal que están rellenos de lutitas verdes con nódulos de carbonato que podrían representar un paleokarst (Fig. 6.13), aunque su formación podría ser muy tardía.

#### Columna Brihuega Oeste

Las coordenadas UTM de la base son: X = 513303, Y 4513392= y las del techo: X = 513098, Y = 4513395. Estratigráficamente se encuentra por encima de la columna este.

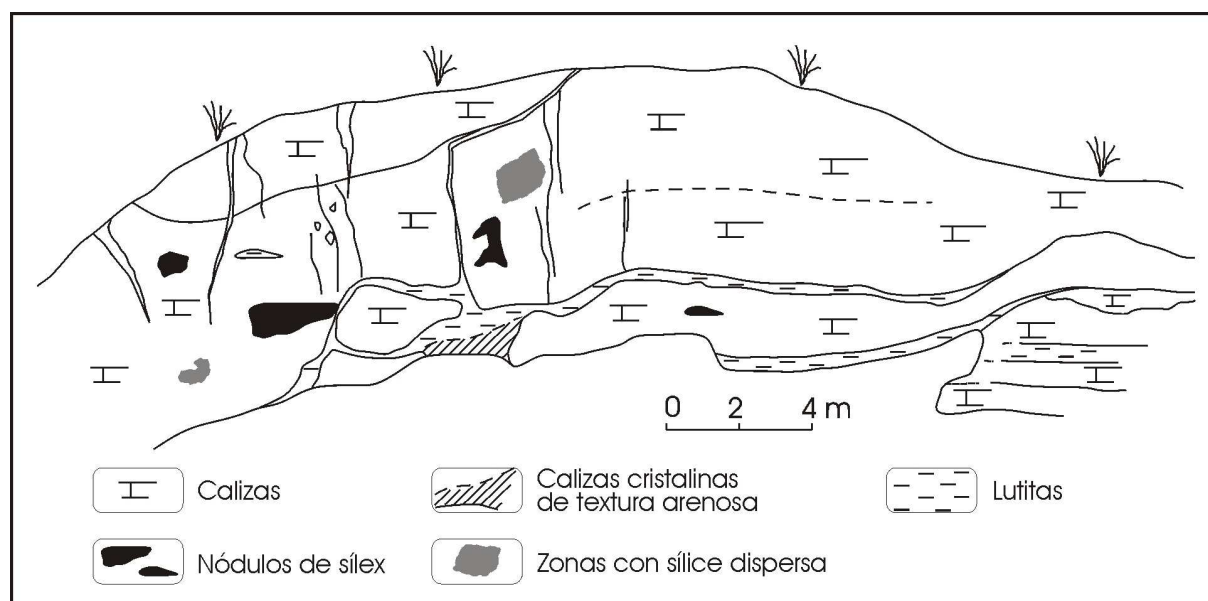
- (1) 6.40 m. Calizas micríticas a veces recrystalizada, con bioturbación de raíces y grietas de desecación. Tiene nódulos de sílex blanco o marrón claro de tamaño métrico.
- (2) 13.40 m. Calizas micríticas y dolomicritas intraclásticas, en niveles de unos 0.5 m, con intercalaciones de lutitas y margas verde claro. Los niveles de lutitas incluyen pequeños niveles centimétricos de carbonato. Los carbonatos tienen intraclastos y marcas de raíces y a veces están recrystalizados. Varios de los niveles de carbonato presentan a techo zonas con sílice dispersa que preservan claramente las estructuras del carbonato (intraclastos, etc.). La silicificación suele afectar a las dolomicritas y es más frecuente en la parte superior del tramo.
- (3) 7.10 m. Alternancia de dolomías y lutitas de color verde claro, a veces laminadas, en niveles decimétricos. Los carbonatos presentan marcas de raíces e intraclastos.
- (4) 2.00 m. Dolomicritas intraclásticas con conductos de bioturbación, más pulverulentas y blandas hacia la base. Tienen nódulos decimétricos de sílex masivo en la mitad superior y sílice dispersa en la inferior. La silicificación afecta preferentemente a las bioturbaciones y preserva las estructuras presentes en la dolomicrita.
- (5) 13.90 m. Alternancia de calizas micríticas con intraclastos en niveles métricos y lutitas verdosas.
- (6) 5.40 m. Calizas micríticas con intraclastos y bioturbación. Presenta nódulos de sílex de cuarzo métricos de color blanco con zonas negras.
- (7) 2 m. Lutitas rojas con arenas.



## Columna Brihuega Este

Las coordenadas UTM son: X = 513538, Y = 4513377 y estratigráficamente se encuentra por debajo de la columna oeste.

- (1) 34 cm. Calizas micríticas blancas con planos de estratificación irregulares.
- (2) 10 cm. Calizas blancas con aspecto acartonado con láminas de lutita verde.
- (3) 60 cm. Calizas micríticas blancas con planos de estratificación irregulares, grietas de desecación y porosidad de bioturbación de raíces finas.
- (4) 25 cm. Lutitas verdes con pequeños nódulos y láminas de carbonato.
- (5) 40 cm. Calizas con planos de estratificación irregulares y restos de caráceas.
- (6) 30 cm. Calizas en un banco con geometría canaliforme y restos de caráceas.
- (7) 50 cm. Calizas micríticas, en la parte inferior presenta bioturbación por raíces.
- (8) 85 cm. Alternancia de calizas micríticas blancas intraclásticas con bioturbación y dolomías lutíticas verdes y rojas con pequeños nódulos de dolomicrita, las zonas verdes presentan laminación muy marcada.
- (9) 1.70 m. Calizas micritas con conductos de bioturbación, marcas de raíces y grietas de desecación. El techo está marcado por un nivel fino y discontinuo de lutitas verdes. Hay zonas de calizas cristalinas con textura arenosa similar a la “arena de cristales” descrita por Alonso-Zarza (1989). Incluyen nódulos de sílex de cuarzo masivo de tamaño desde decimétrico a métrico con bordes netos. Las calizas tienen grietas que podrían corresponder a procesos de karstificación. Las grietas están rellenas de lutitas arenosas laminadas que incluyen nódulos de carbonato y láminas de micrita.
- (10) 4.40 m. Calizas blancas masivas con nódulos de sílex de tamaño métrico, con zonas de silicificación parcial y nódulos de sílex de tamaño métrico. También están afectadas por posibles procesos de karstificación con rellenos de lutitas verdes.

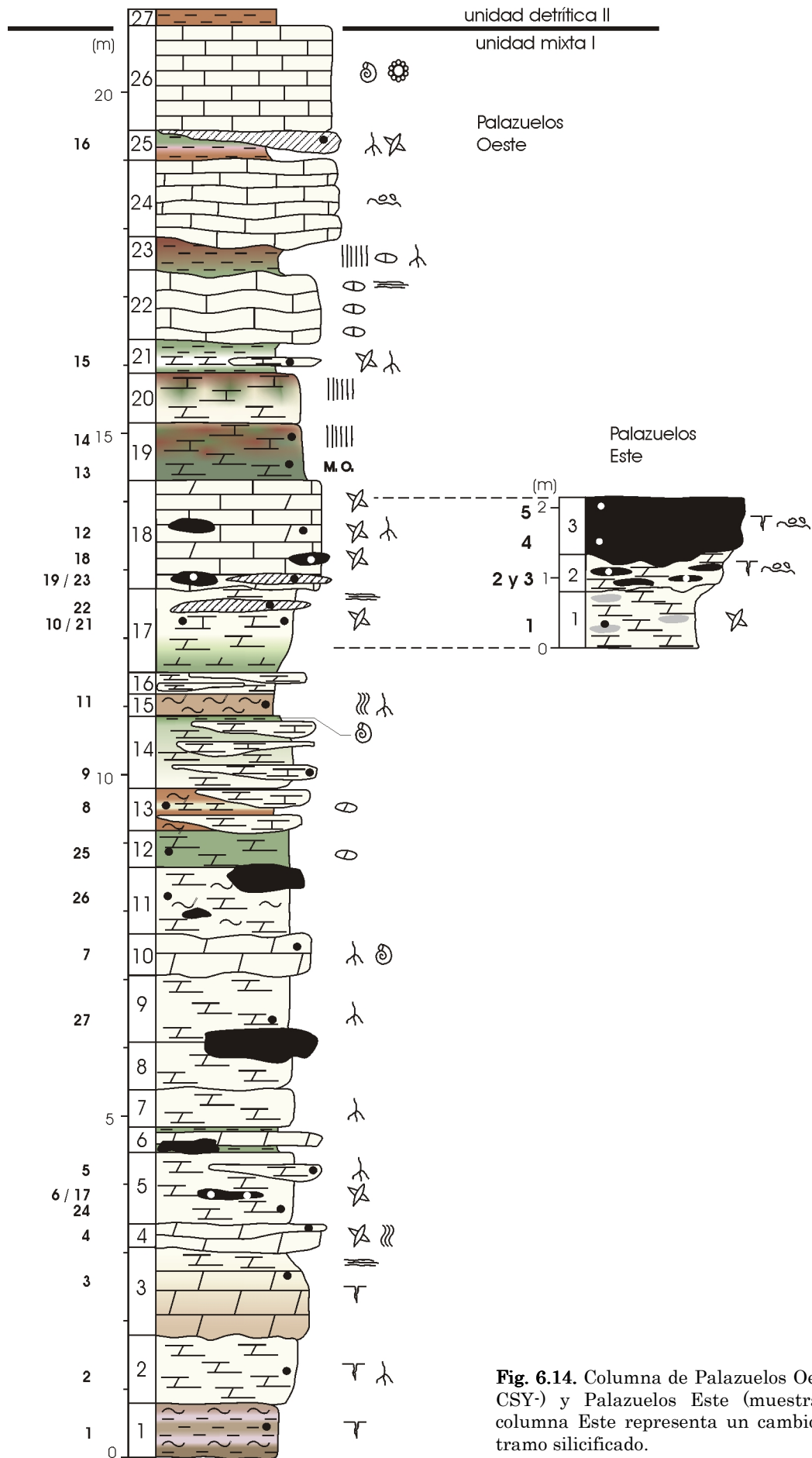


**Fig. 6.13.** Esquema del afloramiento en una antigua cantera de sílex en Brihuega (columna Este). Se ha representado la distribución de los nódulos de sílex y zonas con relleno lutítico que podrían corresponder a procesos kársticos.

### Sección de Palazuelos

Se localiza unos 200 al norte del punto kilométrico 22 de la carretera de Brihuega a Masegoso de Tajuña (CM-2011) (Fernandez-Gianotti *et al.*, 2002). Se ha realizado una columna general (columna Palazuelos Oeste, Fig. 6.14), así como un esquema de uno de los niveles de sílex situado a unos 200 m al este de la columna (Columna Palazuelos Este, Fig. 6.14), en el que se refleja un claro aumento de sílice en la vertical.





**Fig. 6.14.** Columna de Palazuelos Oeste (muestras CSY-) y Palazuelos Este (muestras CSP-). La columna Este representa un cambio lateral a un tramo silicificado.

La serie está formada por unos 21 m de carbonatos de color claro, generalmente dolomicritas y micritas blandas y pulverulentas con porcentajes de lutitas, aunque también hay frecuentes niveles de carbonatos duros. Los carbonatos se intercalan con lutitas de varios colores. Las rocas de la sílice se presentan formando nódulos o niveles irregulares de escasa continuidad lateral que no definen una superficie horizontal única, sino que se localizan a diferentes alturas en la serie según nos desplazamos lateralmente.

### Columna Palazuelos Oeste

Las coordenadas UTM son: X = 515219, Y = 4515261.

- (1) 0.80 m. Lutitas con sepiolita, marrón oscuro con zonas algo rosadas.
- (2) 1.00 m. Dolomicritas arcillosas color crema.
- (3) 1.30 m. Dolomías color pardo, la parte alta es de aspecto más claro, blando, ligeramente acartonado y marmorizado.
- (4) 0.30 m. Dolomías con pequeñas cantidades de sepiolita, en dos niveles más duros que los anteriores y con base ligeramente erosiva.
- (5) 1.05 m. Dolomías color crema con concreciones de lutita y nódulos de sílex a techo. La base es irregular similar a los del tramo anterior. Los nódulos de sílex son beige con grietas cementadas por cuarzo y preservan la bioturbación de raíces y grandes pseudomorfos de lenticulas de yeso de la dolomía.
- (6) 0.30 m. Lutitas verdes con un nivel intermedio de 20 cm de dolomicrita. Hay nódulos de sílex incluidos en el nivel inferior de lutita y el de dolomía.
- (7) 0.60 m. Nivel de dolomicritas blandas color crema, tiene bioturbación de raíces
- (8) 0.70 m. Nivel de dolomicritas blandas color crema con intraclastos. A techo tienen nódulos de sílex color pardo que reflejan los intraclastos presentes en el carbonato. Los nódulos son beige en la parte externa y translúcidos con brillo vítreo en el interior pueden llegar a medir más de 2 m de largo y 1 m de espesor.
- (9) 1.00 m. Nivel de dolomicritas blandas color crema con bioturbación de raíces. Los nódulos de sílex del nivel infrayacente pueden estar parcialmente incluidos en este nivel.
- (10) 0.60 m. Nivel de dolomicritas duras nodulares. Tienen gasterópodos y porosidad de raíces finas y marcas de raíces verticales.
- (11) 1.00 m. Nivel de dolomías con sepiolita, homogéneo, color crema y blando.
- (12) 0.45 m. Nivel de dolomicritas verdes y blandas.
- (13) 0.65 m. Sepiolita marrón oscuro (con materia orgánica) con nódulos y láminas irregulares de dolomicrita verde claro porosa. Incluye dos niveles de calizas cristalinas con morfología canaliforme y base erosiva.
- (14) 1.10 m. Marga sepiolítica con varios niveles de calizas cristalinas con morfología canaliforme y base erosiva. A techo presenta un pequeño nivel de lutitas verdes que incluyen gasterópodos.
- (15) 0.30 m. Sepiolita marrón con bioturbaciones rellenas por micrita blanca blanda.
- (16) 0.20 m. Dolomicrita color crema con dos pequeños niveles de calcita cristalina de morfología canaliforme y base erosiva.
- (17) 1.20 m. Tramo compuesto por 50 cm de margas verdes que pasan gradualmente a 70 cm de carbonato calcítico-dolomítico con sepiolita, de color crema. En la parte alta hay un nivel de calizas cristalinas de textura arenosa. Todo el tramo presenta pseudomorfos de lenticulas de yeso. El techo es ondulado.
- (18) 1.60 m. Nivel de dolomicritas con grandes y abundantes pseudomorfos de lenticulas de yeso y bioturbaciones de raíces verticales cementadas por calcita. En la parte inferior hay un nivel lenticular de calizas cristalinas de textura arenosa. El nivel está ondulado amoldándose al techo del nivel inferior. Hay nódulos de sílex que reflejan la textura intraclástica de los carbonatos.
- (19) 0.80 m. Dolomía de color gris verdoso oscuro (rica en materia orgánica) en la parte inferior del nivel. Gradualmente pasa a caliza con aspecto marmorizado (verde y rojo) y estructura columnar.
- (20) 0.65 m. Sepiolita con carbonato de color crema en la parte inferior que hacia techo pasa a color rojo, está marmorizada y tiene estructura columnar.
- (21) 0.50 m. Lutitas verdes con un nivel intermedio de carbonato con sepiolita muy blanco que lateralmente pasa a calizas de textura arenosa.
- (22) 1.10 m. Nivel de calizas muy nodulizadas con escasas láminas de lutita a techo.
- (23) 0.50 m. Lutitas verdes en la base y rojas a techo, el cambio de color es muy neto y está vinculado a un plano de estratificación. Tienen nódulos de carbonato y marcas de raíces finas horizontales (mallas) y más gruesas horizontales y verticales.
- (24) 1.20 m. Varios niveles de calizas color crema homogéneas con algunos intraclastos.
- (25) 0.45 m. Lutitas rojas en la parte inferior que pasan gradualmente a verdes. Con rizolitos carbonáticos color crema. Lateralmente las lutitas pasan a formar un nivel de calizas cristalinas.
- (26) 1.55 m. Calizas con porosidad más abundante hacia techo. Tienen gasterópodos y caráceas.



- (27) 0.5 m. Lutitas rojas.

### Columna Palazuelos Este

Las coordenadas UTM son: X = 515208, Y = 4515482. Corresponde al cambio lateral de los niveles 17 y 18 y se sitúa a unos 100 m de la columna anterior.

- (1) 0.80 m. Nivel pulverulento de micritas y dolomicritas de color crema. Incluye pequeñas zonas con sílice dispersa.
- (2) 0.40 m. Dolomicritas con textura intraclástica, grietas de desecación y nódulos de sílex de color pardo que reflejan la textura del carbonato. Las zonas más silicificadas son de color crema claro.
- (3) 0.90 m. Niveles de sílex masivo de color pardo claro con intraclastos y grietas de desecación. Tiene zonas blancas de sílex homogéneo.

### 6.3.1.3. Unidades mixta II y carbonática superior (segunda secuencia de la Unidad Intermedia)

#### Sección de Jadraque

Los afloramientos estudiados en las proximidades de Jadraque se localizan en la carretera CM-1000 (que conecta la A-II con Jadraque) entre los puntos kilométricos 16.7 y 17.4 (Portero-García y Aznar-Aguilera, 1990). Se han realizado dos columnas litológicas denominadas Inferior y Superior en referencia a su posición estratigráfica relativa (Fig. 6.15).

Las columnas se representan unos 12 m compuestos de calizas, margas masivas algo bioturbadas, biomicritas con niveles más compactos intercalados y tramos lutíticos que incluyen materia orgánica y fragmentos de gasterópodos. Las rocas de la sílice se encuentran en forma de nódulos de ópalo o como zonas con sílice dispersa en la roca caja.

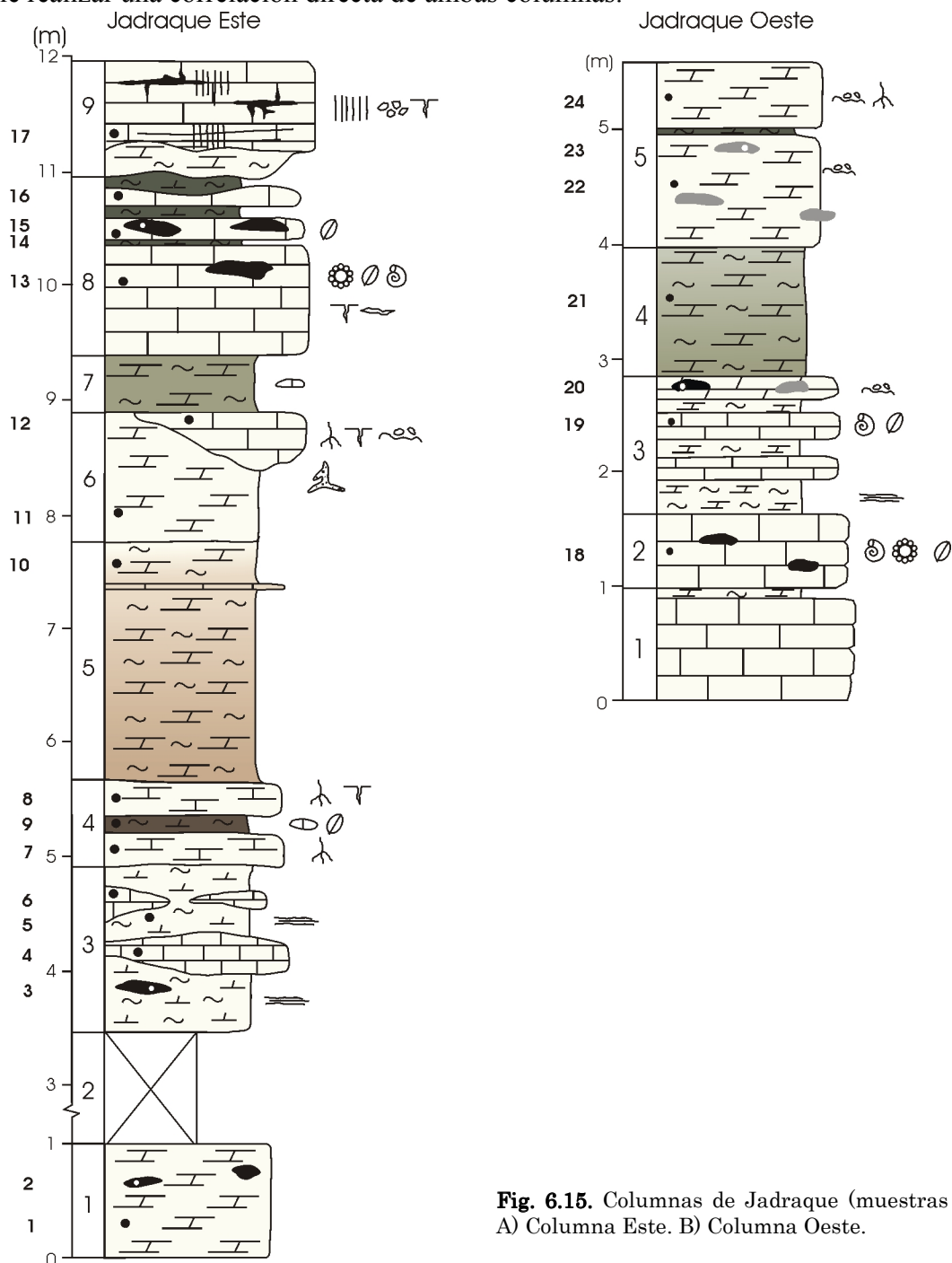
### Columna Jadraque Este

Las coordenadas UTM son: X = 505822, Y = 4529536

- (1) 1.00 m. Dolomicritas blancas con sepiolita y bioturbaciones. Tiene pequeños nódulos de sílex opalino dispersos.
- (2) 2.5 m. Cubierto.
- (3) 1.40 m. Margas dolomíticas con sepiolita que incluyen cuerpos de caliza discontinuos de morfología irregular. Todo el tramo es de color crema. La dolomicrita están laminada e incluye nódulos de ópalo de color pardo y textura brechoide.
- (4) 0.80 m. Micritas homogéneas con bioturbación de raíces y algo endurecidas. Incluyen un nivel intermedio de marga dolomítica con abundante sepiolita de color marrón oscuro rico en materia orgánica que tiene nódulos blancos de caliza y ostrácodos.
- (5) 2.1 m. Dolomías con sepiolita, muy blandas, de color pardo claro y con niveles finos de carbonato micrítico duro en la parte alta. Hacia techo tienen color más claro.
- (6) 1 m. Dolomías blandas de color crema. Hacia techo hay desarrollo de pseudomicrokarst. En la parte superior hay un nivel canaliforme con base erosiva de calizas con abundantes grietas de desecación e intraclastos.
- (7) 0.5 m. Lutitas verdes con nódulos de carbonato.
- (8) 1.5 m. Niveles de calizas blancas-crema con varias intercalaciones de niveles finos de marga dolomítica con sepiolita laminada en la mitad superior. El nivel inferior es el más potente y tiene abundante porosidad fenestral. La sepiolita está laminada y es de color verde oscuro con presencia de materia orgánica. En todo el tramo encontramos restos de gasterópodos, grietas de desecación y a veces caráceas y ostrácodos. En la parte media hay nódulos de sílex gris oscuro rodeados por cementos vadosos silíceos.
- (9) 1 m. La parte inferior son margas dolomíticas blandas con sepiolita color crema de base irregular que dan paso a calizas duras de base neta y ondulada, con estructura prismática en la parte superior. En la parte inferior de las calizas duras hay estructura laminada. Lateralmente se observa en el nivel duro una estructura brechoide en la que los rellenos de las fracturas son más silíceos.

### Columna Jadraque Oeste

Las coordenadas UTM son: X = 505803, Y = 4529528 y puede corresponde a un cambio lateral de facies de los términos superiores de la columna este, aunque no ha sido posible realizar una correlación directa de ambas columnas.



**Fig. 6.15.** Columnas de Jadraque (muestras JAD-).  
A) Columna Este. B) Columna Oeste.

- (1) 0.95 m. Calizas duras color crema con un nivel fino de dolomía blanda con sepiolita a techo.
- (2) 0.65 m. Calizas con ostrácodos, caráceas y gasterópodos. Tienen nódulos de sílex opalino de bordes netos.
- (3) 1.20 m. Niveles de calizas duras alternando con dolomía sepiolítica blanda, en niveles decimétricos de color crema. Los niveles duros presentan abundantes restos de gasterópodos y ostrácodos. El nivel duro superior es dolomítico e incluye nódulos de ópalo y zonas de silicificación difusa de color pardo. El nivel blando inferior del tramo tiene aspecto acartonado.
- (4) 1.15 m. Margas dolomíticas con sepiolita de color verde oscuro algo más claro hacia techo.
- (5) 1.65 m. Dolomías y dolomías margosas con algo de sepiolita de color crema, hacia la parte media presenta un nivel de

unos 5 cm de sepiolita verde oscuro. Se diferencian dos niveles, el inferior es algo más blando y presenta sílice dispersa en nódulos con muy difusos. El superior tiene bioturbación de raíces rellena con cemento esparítico.

### Sección de Muduex

La zona de estudio se sitúa al norte del pueblo de Muduex, Guadalajara (salida 83 de la N-II) y corresponde al escarpe de la ribera derecha del río Badiel a la altura de dicha localidad (Aznar-Aguilera *et al.*, 1990; Portero-García y Aznar-Aguilera, 1990). Se ha realizado una columna litológica general, dos columnas más detalladas de las partes en las que se incluyen niveles silicificados y una pequeña columna que refleja el cambio lateral de facies de uno de los niveles silicificados (Fig. 6.16).

La columna general corresponde a un tramo de unos 80 m de potencia cuya parte inferior está dominada por la presencia de lutitas, mientras que la parte superior está compuesta casi exclusivamente por carbonatos. Las lutitas son rojas y presentan escaso moteado verdoso. Tienen intercalaciones de calizas, también marmorizadas. Las calizas de la parte superior están formadas por niveles tabulares blanquecinos. Las rocas de la sílice están incluidas en los carbonatos y forman nódulos de tamaño métrico de color blanco y gris.

#### Columna Muduex general

Las coordenadas UTM de la base son: X = 502514, Y = 4520277 y las del techo: X = 502286, Y = 4520379.

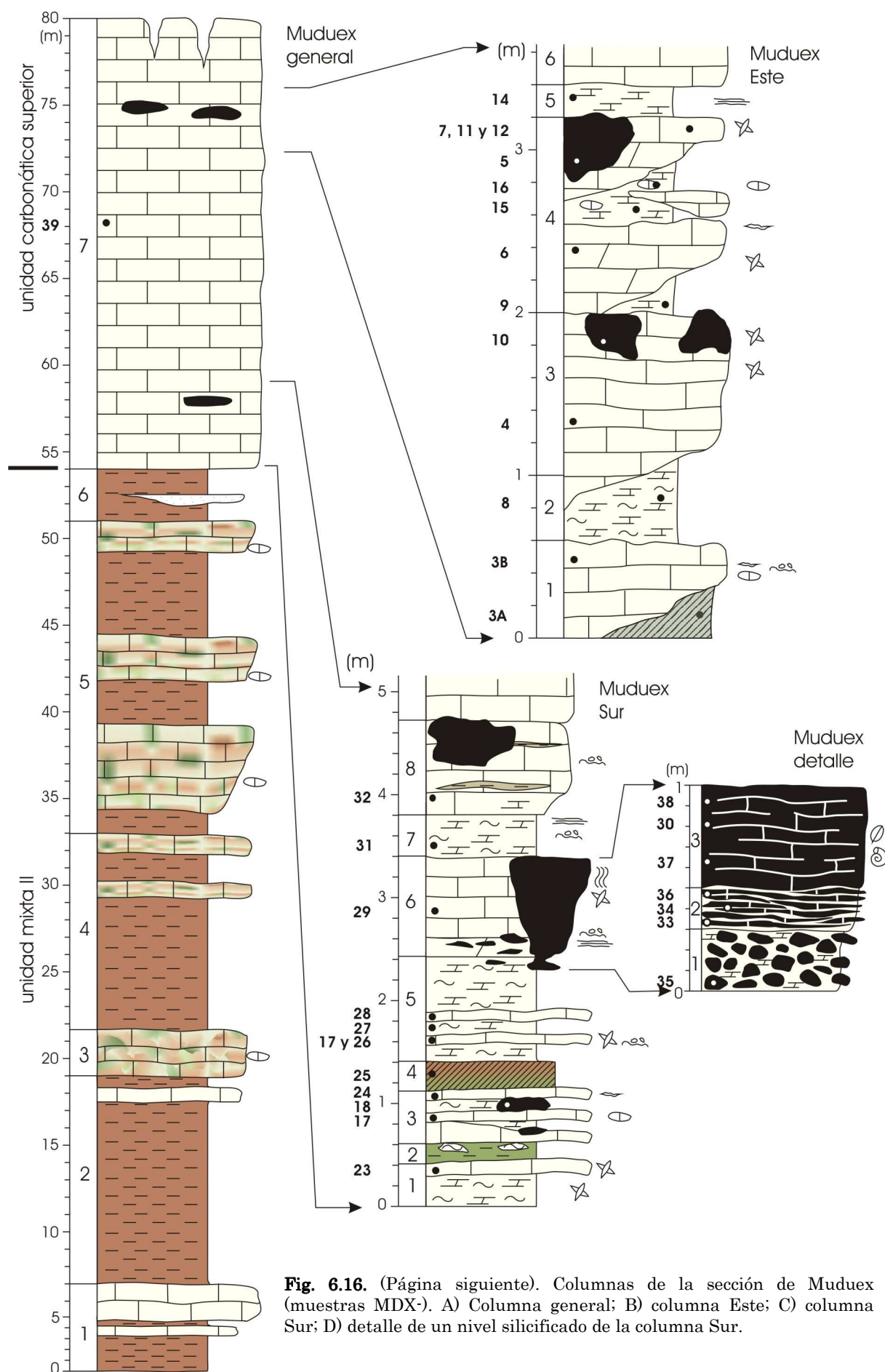
- (1) 7.00 m. Lutitas rojas con varios niveles de calizas a techo. Algunos de los niveles de calizas son discontinuos.
- (2) 12.00 m. Lutitas rojas con un nivel de calizas en la parte alta.
- (3) 2.75 m. Calizas nodulares marmorizadas.
- (4) 11.25 m. Lutitas rojas con calizas marmorizadas a techo.
- (5) 18.00 m. Lutitas rojas con escaso moteado verdoso en las que se intercalan tres niveles métricos estratodecrecientes de calizas nodulares marmorizadas
- (6) 3.00 m. Lutitas rojas con un nivel intermedio de arenisca con base canaliforme.
- (7) 26.00 m. Calizas masivas color crema en niveles tabulares que presenta rasgos de karstificación a techo y nódulos decimétricos de sílex blanco y gris en las partes inferior y superior.

#### Columna Muduex Sur

- (1) 0.40 m. Dolomicrita con sepiolita blanda color crema con un nivel de calizas centimétrico de morfología irregular a techo. En la parte superior hay pseudomorfos de lenticulas de yeso.
- (2) 0.20 m. Lutitas verde con nódulos pequeños de dolomicrita con sepiolita.
- (3) 0.50 m. Calizas nodulares con grietas de desecación e intraclastos de carbonato micrítico blandos. Se intercalan niveles de morfología irregular, discontinuos y blandos de dolomicrita con sepiolita.
- (4) 0.30 m. Calizas cristalinas de textura arenosa verdes y rojas con algo de lutitas.
- (5) 1.10 m. Dolomicritas con sepiolita que incluyen dos niveles de calizas en niveles decimétricos irregulares y muy duros situados en la mitad inferior del tramo.
- (6) 0.90 m. Calizas con un nivel de sílex opalino de tamaño métrico. El sílex forma nódulos en la parte baja y un nivel compacto en la parte alta. Puede afectar parcialmente al nivel inferior.
- (7) 0.40 m. Dolomicritas con sepiolita de color blanco con intraclastos y aspecto acartonado.
- (8) 0.90 m. Micritas con intraclastos blancos, con pequeñas láminas de lutita marrón verdoso. En algunas zonas son blandas. Presenta nódulos de sílex opalino de tamaño métrico a techo.

#### Detalle del tramo silicificado de la columna Muduex Sur

- (1) 0.30 m. Calizas micríticas blanda con sepiolita contiene intraclastos y cementos de calcita en grietas. Contiene abundantes nódulos de sílex de ópalo blanco.
- (2) 0.20 m. Micrita similar a la anterior con laminación horizontal marcada por niveles de sílex opalino finos y muy discontinuos. El sílex es de color marrón claro y preserva las estructuras del sedimento original.
- (3) 0.50 m. Sílex opalino y de cuarzo de aspecto masivo y color blanco que incluye algunas zonas de micrita con intraclastos y bioturbación.



**Fig. 6.16.** (Página siguiente). Columnas de la sección de Muduex (muestras MDX-). A) Columna general; B) columna Este; C) columna Sur; D) detalle de un nivel silicificado de la columna Sur.

### Columna Muduex Este

- (1) 0.60 m. Calizas cristalinas con nódulos más compactos. Tienen huecos con cementos de calcita. Lateralmente dan paso a calizas cristalinas de textura arenosa de color verde y dureza muy baja.
- (2) 0.40 m. Micritas/dolomicritas blandas de color crema y espesor variable. Presentan cementos de calcita en grietas. El techo es muy irregular.
- (3) 1.00 m. Calizas cristalinas duras algo recrystalizadas, en la parte superior tiene nódulos de sílex de cuarzo y pseudomorfos de grandes lenticulas de yeso. El contacto superior es neto e irregular.
- (4) 1.20 m. Alternancia de calizas duras y micritas algo dolomíticas blandas. Los niveles de calizas duras son irregulares y discontinuos, dando paso a las micritas lateralmente. Las calizas duras son un micritas blancas con pseudomorfos de lenticulas de yeso, intraclastos, cementos de calcita y bioturbación de raíces. Hay nódulos de sílex de tamaño variable (de centimétrico a métrico) que afecta a los niveles duros y a los blandos.
- (5) 0.20 m. Micritas blandas de color crema y aspecto acartonado.
- (6) 4.50 m. Calizas con estratificación irregular y rasgos de disolución a techo.

### 6.3.2. Zona Noroeste

#### 6.3.2.1. Primera secuencia de la Unidad Intermedia

##### Sección Casa Montero

La zona se localiza en la unión de las carreteras M50 y M45 al E de Madrid (Goy-Goy *et al.*, 1989). Los afloramientos estudiados son los generados durante la construcción de la M50 y también durante la excavación arqueológica de la mina neolítica de sílex situada en el Cerro de Casa del Montero, descubierta durante la construcción de la carretera. También se han estudiado secciones próximas de los taludes de la carretera M45. A partir de los afloramientos se han realizado tres columnas litoestratigráficas (Fig. 6. 17).

En los afloramientos estudiados se han observado procesos de deformación y colapso de los niveles lutítico-carbonáticos. Se forman pliegues ondulados que tienen una morfología tridimensional irregular.

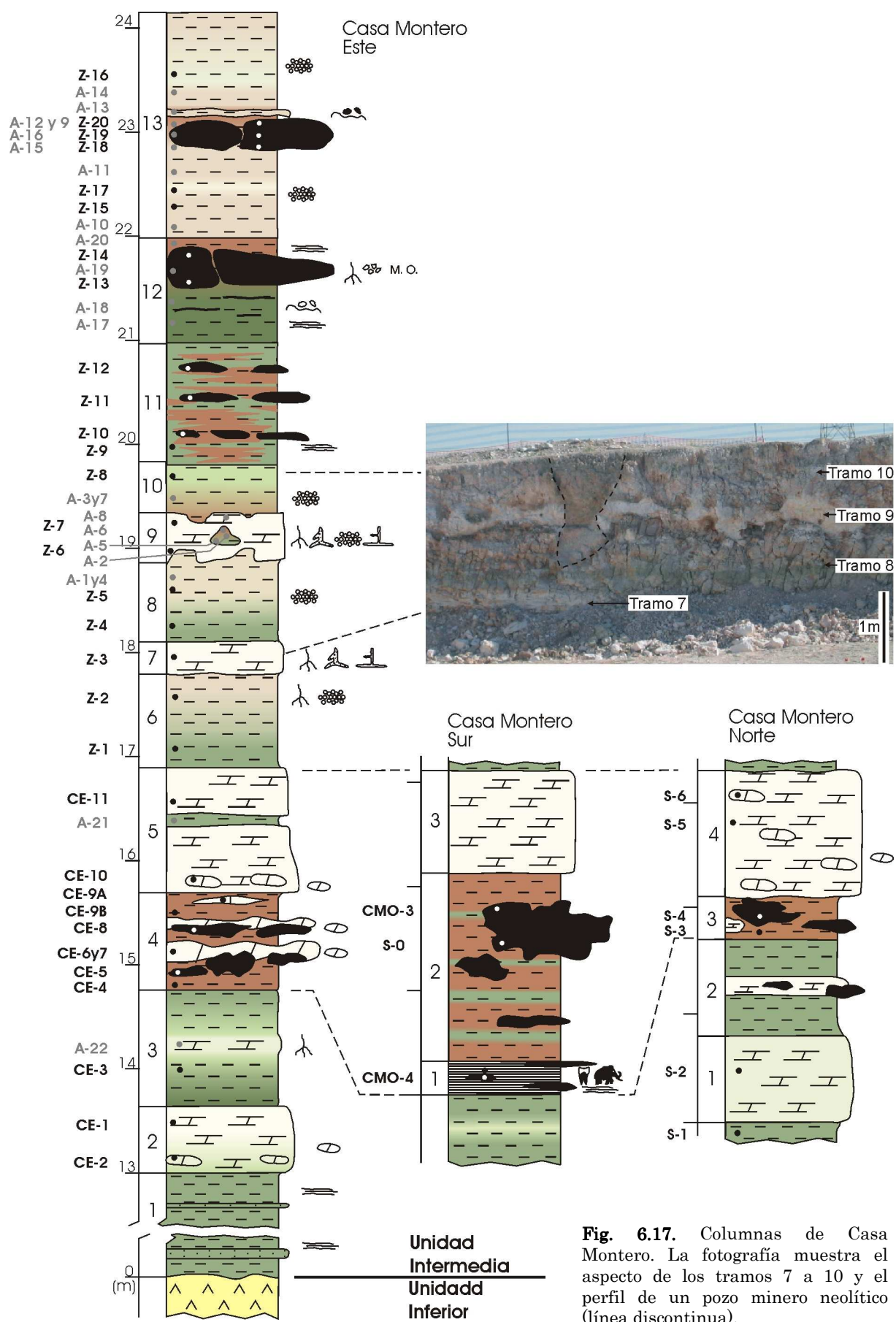
La serie se apoya en el paleokarst del techo de la Unidad Inferior del Mioceno (Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002). Incluye lutitas verdes, marrones y pardas claro junto con niveles de dolomía color crema o gris. En la parte media de la serie se localiza un nivel de lutitas oscuras laminadas con abundantes restos de micromamíferos que representa una asociación faunística propia de la biozona E (López-Guerrero *et al.*, 2007), lo que corresponde a la parte alta del Aragoniense medio, cerca del límite con Aragoniense medio-superior. Las rocas de la sílice forman nódulos de color gris, que pueden llegar a ser de tamaño métrico y tener formas irregulares o pueden formar niveles lateralmente discontinuos de color verde o marrón y tonos claros o muy oscuros.

### Columna Casa Montero Este

Las coordenadas UTM aproximadas del área de trabajo son: X =455600, Y = 4473100.

Base: Yesos del techo de la Unidad Inferior con desarrollo paleokárstico.

- (1) 13 m aprox. Lutitas verdes con tacto jabonoso y laminación frecuente que incluyen niveles de lutitas arenosas y arenas finas.
- (2) 65 cm. dolomías verdes, arcillosas, blandas y con nódulos de carbonatos duros en la parte inferior y sin lutitas, color crema y también blandas en la parte superior.
- (3) 1.1 m. Lutitas verdes más oscuras a la base, con materia orgánica, que pasan a dolomías crema blandas con bioturbación de raíces en cambio gradual y estas dan paso a lutitas verdes



**Fig. 6.17.** Columnas de Casa Montero. La fotografía muestra el aspecto de los tramos 7 a 10 y el perfil de un pozo minero neolítico (línea discontinua).

- (4) 1 m. Lutitas marrones con varios niveles discontinuos de dolomías muy duras nodulares. Hay nódulos de sílex de cuarzo de formas lobuladas de color gris relacionados con las dolomías. En la parte alta hay láminas discontinuas de caliza blanca blanda relacionadas con la superficie actual.
- (5) 1.30 m. dolomías color crema con un nivel intermedio fino de lutitas verdes. Tiene nódulos de dolomía compacta en la mitad inferior.
- (6) 90 cm. Lutitas verdes de tacto jabonoso y textura en agregados/brechoide en la base que hacia techo pasan a lutitas pardo claro rosáceo con textura en agregados clara (tamaño arena gruesa) y bioturbación de raíces rellenas de lutita marrón.
- (7) 30 cm. Dolomías color crema blanda con textura en agregados. Tiene bioturbación de raíces rellenas de lutitas marrones, microkarst y pseudomicrokarst.
- (8) 75 cm. Lutitas verdes con textura en agregados/brechoide y bioturbación de raíces finas en la parte inferior. En la parte superior son de color verde claro rosáceo con textura en agregados muy marcada e intraclastos pequeños y angulosos de dolomía blanca.
- (9) 50 cm. Dolomías de base y techo muy irregulares, de color crema o pardo claro blanda con textura en agregados, bioturbación de raíces rellena de lutitas marrones, microkarst y pseudomicrokarst muy desarrollados también con relleno lutítico. En lateral disminuye de espesor.
- (10) 50 cm. Lutitas marrones con textura en agregados tamaño arena gruesa en la parte inferior, que hacia techo pasan a lutitas verdes claro con tacto jabonoso y textura en agregados de menor tamaño (arena media).
- (11) 1.1 m. Lutitas verdes laminadas de tacto jabonoso con zonas marrones y zonas con textura en agregados. Incluyen nódulos de ópalo.
- (12) 1 m. Lutitas verdes laminadas con tacto jabonoso, la parte superior es marrón. Hacia techo va aumentando la presencia de pequeñas láminas, nódulos o intraclastos de ópalo blanco muy blando. Los últimos 20-50 cm incluyen nódulos de ópalo duro formando un nivel relativamente tabular y de cierta continuidad lateral. Este ópalo es verde oscuro o negro y tiene aspecto nodular y brechoide.
- (13) 2.1 m. Lutitas pardo claro en agregados. Tienen algunas láminas más verdosas y un nivel fino brechoide de cantos blandos. En la parte media incluye un nivel de nódulos de ópalo con tendencia tabular. El ópalo es también pardo claro y refleja la textura en agregados de las lutitas.

### Columna Casa Montero Norte

Corresponde al cambio lateral de facies de los tramos 2-5 de la columna este.

- (1) 80 cm. Dolomías color crema o verde claro blandas.
- (2) 90 cm. Lutitas verdes masivas con un nivel de 15 cm de dolomías color crema con nódulos pequeños de sílex de cuarzo de color gris.
- (3) 40 cm. Lutitas marrones con nódulos de sílex de cuarzo de color gris de formas lobuladas alargadas en la horizontal. Hay algunos fragmentos de dolomías color crema de formas muy irregulares.
- (4) 1.2 m. Dolomías color crema blandas con nódulos muy duros y compactos

### Columna Casa Montero Sur

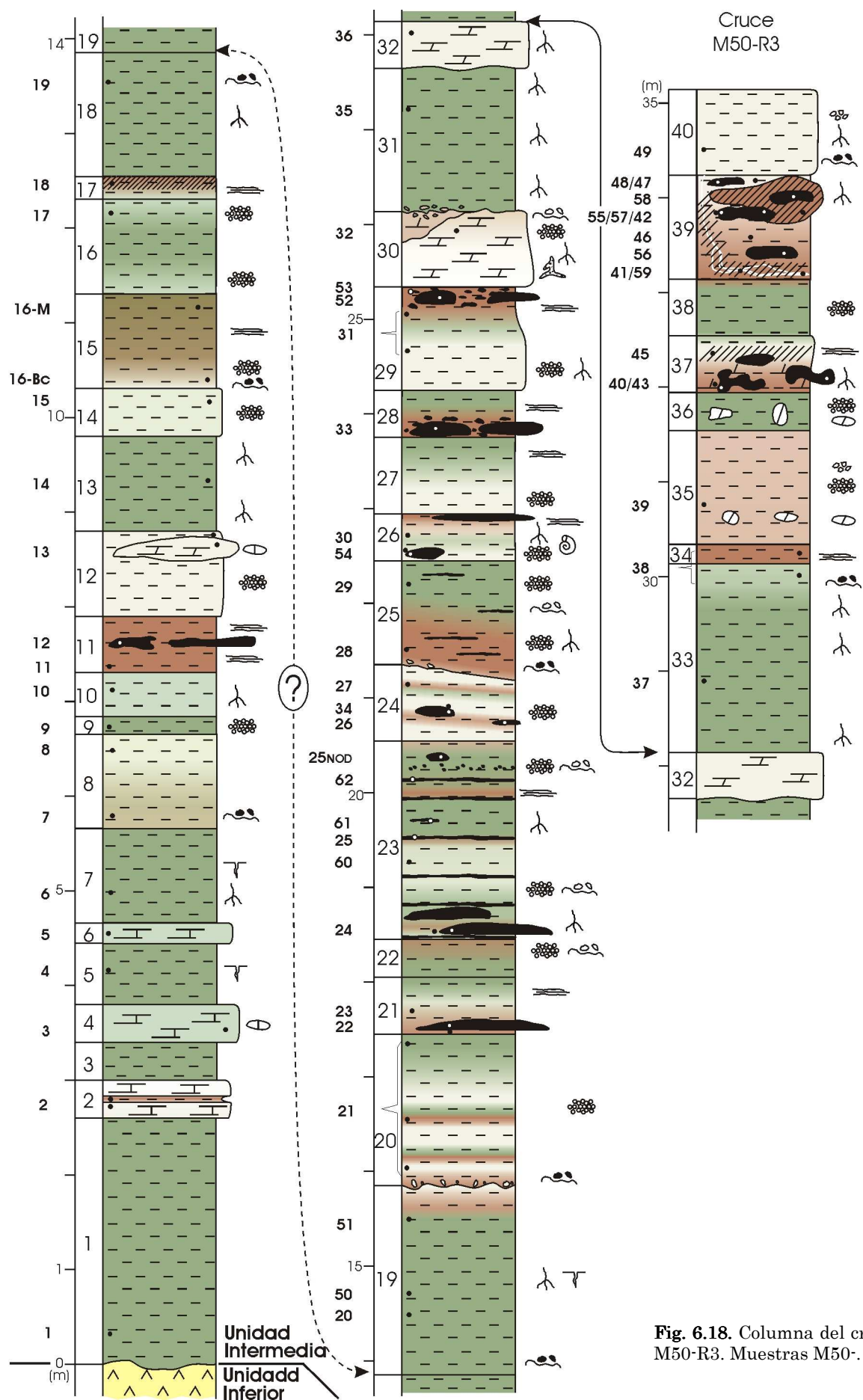
Representa un cambio lateral de facies de los niveles representados en la columna norte.

- (1) 35 cm. Lutitas negras con algunos tonos marrones y lignitos, laminados y con nódulos de sílex blanco muy anguloso de tamaño de milimétrico a decimétrico. Incluyen abundantes restos de micromamíferos y algunos de mastodonte. Restos óseos robustos de micromamíferos pueden presentar deformación plástica (Peláez, P. *com. pers.*, 2007).
- (2) 1.8 m. Lutitas marrones con intercalaciones verdes. Incluyen grandes nódulos de sílex de cuarzo de color gris y formas muy irregulares y tamaño métrico.
- (3) 1 m. Dolomías color crema blancas blandas.

### Sección del cruce de las autopistas M50 y R3

Los afloramientos estudiados son los generados en las obras de la M50 en su intersección con la R3, al este de Madrid. Está situada 1 Km al sur de la sección de Casa Montero (Goy-Goy *et al.*, 1989). La sección general estudiada (Fig. 6.18) comprende unos 35 m de lutitas sedimentadas sobre la discontinuidad (paleokarst) del techo de la Unidad Inferior del Mioceno (Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002). Son fundamentalmente lutitas verdes, pero





**Fig. 6.18.** Columna del cruce M50-R3. Muestras M50-.



también marrón rojizo, pardo claro-rosa y crema. Las lutitas verdes tienen tacto jabonoso. Intercalados con las lutitas hay niveles de carbonatos micríticos blandos y pulverulentos. Hay abundantes niveles de rocas de la sílice que pueden formar cuerpos lenticulares con escasa continuidad lateral (generalmente menor a 10 m) o formar nódulos alargados en la horizontal. El espesor de las capas y nódulos suele ser desde pocos centímetros a 1-2 decímetros.

### Columna general del cruce M50-R3

Las coordenadas UTM aproximadas del área de trabajo son: X = 454900, Y = 4471700.

Base: Yesos del techo de la Unidad Inferior con desarrollo paleokárstico.

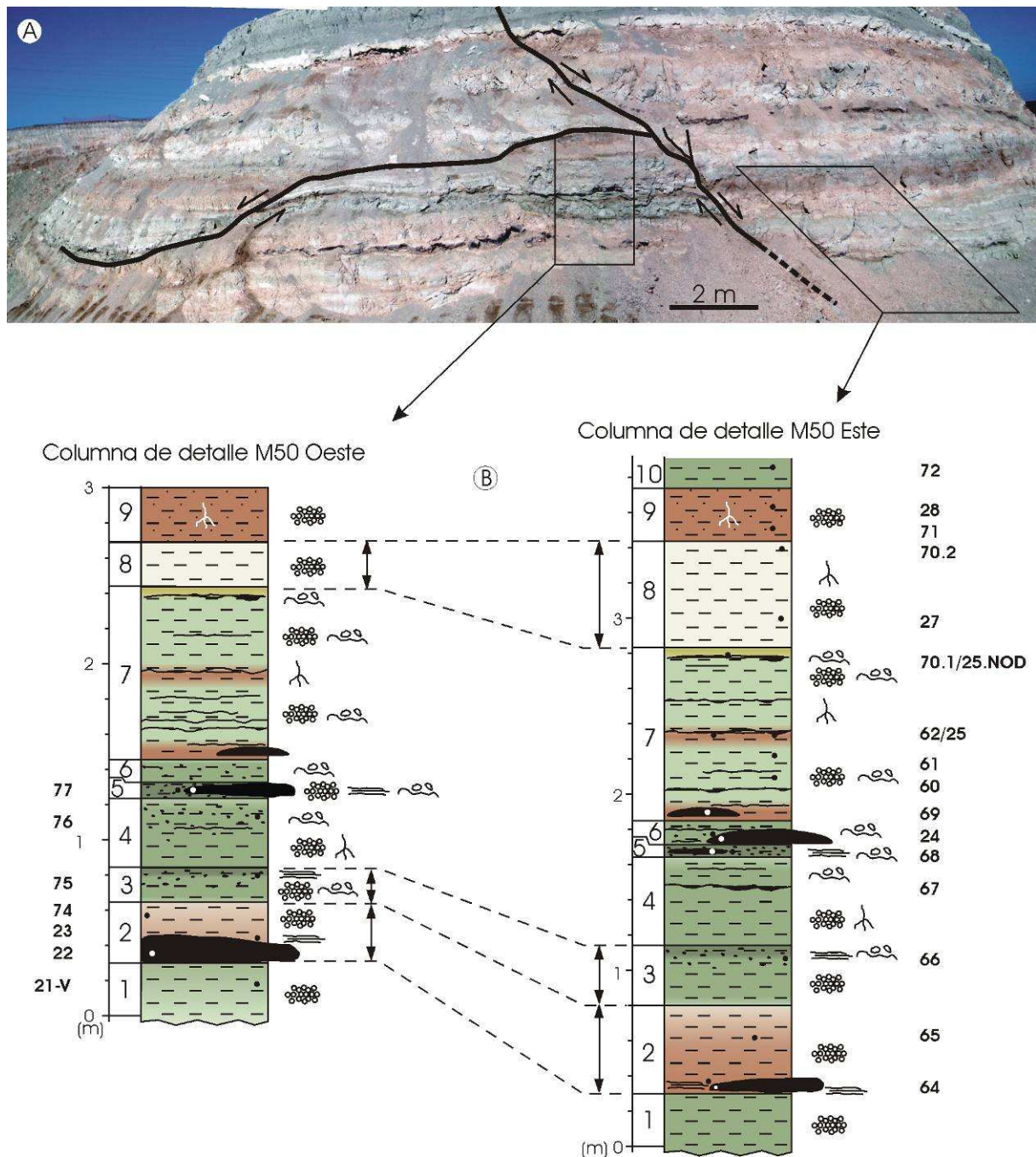
- (1) 2.60 m. Lutitas verdes con tacto áspero y laminación poco marcada.
- (2) 0.40 m. Calizas micríticas blanca pulverulenta con laminas de lutitas marrones laminadas.
- (3) 0.40 m. Lutitas verdes con tacto jabonoso y laminación poco marcada.
- (4) 0.40 m. Calizas micríticas verdes duras con nódulos y algunas micas pequeñas.
- (5) 0.65 m. Lutitas verdes masivas de tacto jabonoso y con abundantes grietas de desecación.
- (6) 0.20 m. Calizas micríticas verdes duras con algunos detríticos finos.
- (7) 1 m. Lutitas verdes con tacto jabonoso y textura brechoide y bioturbación de raíces de color amarillento.
- (8) 1 m. Lutitas verdes de tonos pardos claro (rosa) en la parte inferior con cantos blandos verdes que pasa gradualmente a lutitas verde claro.
- (9) 0.20 m. Lutitas verdes más oscuras que la parte alta del nivel anterior con textura en agregados.
- (10) 0.45 m. Lutitas verde claro con tacto jabonoso y abundante porosidad de bioturbación de raíces finas (milimétricas y submilimétricas).
- (11) 0.60 m. Lutitas marrones laminadas con tacto jabonoso y muy expansivas con tacto jabonoso y bioturbación. Incluyen nódulos de sílex alargados horizontalmente que afectan preferentemente a la bioturbación y pueden tener superficie lobulada.
- (12) 0.90 m. Lutitas beige-pardas con textura en agregados y bioturbación de raíces finas. En la parte alta hay un nivel nodular duro formado por dolomicritas verde claro con abundante bioturbación de raíces finas
- (13) 1 m. Lutitas verdes con tacto jabonoso y abundante bioturbación de raíces verticales y horizontales de pocos milímetros de espesor.
- (14) 0.4 m. Lutitas verde claro, con textura en agregados, contienen intraclastos blancos muy pequeños que a veces pueden recordar bioturbación de raíces. Representa un nivel ligeramente más endurecido que los adyacentes.
- (15) 1 m. Lutitas que en la parte inferior son de color crema (en cambio gradual con el nivel anterior) y tienen textura en agregados y cantos blandos de color verde oscuro. Hacia techo pasan a lutitas verde-pardo con laminación y tacto jabonoso.
- (16) 1 m. Lutitas verdes con base y techo más claros y con textura en agregados.
- (17) 0.25 m. Lutitas laminadas, marrones en la parte inferior y verdes en la superior. Incluyen abundantes cristales aislados de tamaño milimétrico de calcita. Estos rasgos están relacionados con la superficie actual.
- (18) 1.30 m. Lutitas verde oscuro con tacto jabonoso, bioturbación de raíces finas.
- (19) 2 m. Lutitas con tacto jabonoso verde claro con textura brechoide (formada por cantos blandos verde oscuro). Hacia techo pasa a lutitas verde oscuro con bioturbación de raíces finas y textura brechoide. En la parte alta pasa a lutitas pardo claro y color crema. El techo es una cicatriz erosiva.
- (20) 1.60 m. Lutitas verdes, pardas y crema alternantes que en general muestran un aumento de los tonos verdes hacia techo. Los niveles verde y pardo claro tienen textura en agregados, siendo estos a veces de distinto color que la matriz. Los niveles color crema son más masivos y compactos y tienen escasa bioturbación de raíces muy finas. La base es una cicatriz erosiva y sobre ella hay cantos blandos angulosos y tamaño centimétrico.
- (21) 0.60 m. Lutitas color crema con textura en agregados y niveles lenticulares de ópalo marrón oscuro que refleja la textura en agregados de las lutitas. Hacia la parte alta pasa a lutitas verdes con laminación y tacto jabonoso.
- (22) 0.4 m. Lutitas verdes con textura en agregados, fragmentos de ópalo blanco y más homogéneas en la mitad inferior que en la parte superior pasan a lutitas marrones con posible bioturbación de raíces y restos vegetales blancos y blandas formados por ópalo. Base y techo están marcados por planos de estratificación.
- (23) 2.1 m. Lutitas verdes en general con niveles de lutitas marrones (a veces con laminación) y crema. Las lutitas tienen textura en agregados, bioturbación de raíces y fragmentos y láminas de ópalo blanco muy blando. Cerca de la base hay niveles lenticulares de ópalo verde oscuro duro. La parte externa de estos niveles es blanca y blanda.
- (24) 0.2-1.8 m. Lutitas crema con textura en agregados. Tienen abundantes cantos blandos que llegan a darle aspecto brechoide a todo el nivel. En la parte más potente incluye nódulos de ópalo marrón oscuro que refleja la textura en agregados de la roca caja.

- (25) 0.3-1.3 m. Lutitas marrones con textura en agregados muy marcada, abundantes fragmentos angulosos y redondeados de ópalo blanco deleznable y bioturbación de raíces en la parte inferior y verdes más homogéneas en la superior. El cambio de color refleja un cambio lateral de facies. Tienen textura en agregados y láminas finas y discontinuas horizontales de ópalo blanco muy blando. En la parte más potente el contacto con el nivel superior es una cicatriz erosiva.
- (26) 0.5 m. Lutitas crema a veces algo verdosas con textura en agregados y moldes de gasterópodos, la parte alta es marrón con laminación y tacto jabonoso. Las lutitas color crema incluyen nódulos de ópalo marrón y las marrones tienen niveles lenticulares finos y discontinuos de ópalo marrón oscuro. En las zonas en las que el contacto con el nivel inferior es una cicatriz erosiva hay cantos blandos angulosos asociados a la base del nivel.
- (27) 0.4 m. Lutitas crema con textura en agregados en la parte inferior que hacia techo pasan a lutitas verdes con laminación y tacto jabonoso.
- (28) 0.5 m. Lutitas marrones con laminación y tacto jabonoso en la mitad inferior y que incluye nódulos duros de ópalo marrón oscuro. En la lutita y en los nódulos duros de ópalo se incluyen nódulos de ópalo blanco que cuando están en las lutitas son muy blandos y blandas.
- (29) 1.1 m. Lutitas crema con textura en agregados que cerca del techo dan paso a lutitas marrones con tacto jabonoso y laminación que incluyen agregados blancos. En la parte alta hay nódulos duros de ópalo marrón oscuro. Como en el nivel anterior, en la lutita y en los nódulos duros de ópalo se incluyen nódulos de ópalo blanco que cuando están en las lutitas son muy blandos y blandas.
- (30) 0.8 m. dolomías crema en la parte inferior que en la parte superior tienen una cicatriz erosiva rellena de marga dolomítica. En techo del tramo es otra cicatriz erosiva con cantos blandos marrones y verdes.
- (31) 1.5 m. Lutitas verdes con tacto jabonoso. La base es una cicatriz erosiva y tiene cantos blandos marrones y verdes asociados. Las lutitas son masivas y tienen abundante porosidad de bioturbación de raíces verticales de 2-4 mm de diámetro.
- (32) 0.5 m. Dolomicritas crema con base erosiva y bioturbación de raíces similares a las del nivel anterior en la parte superior y con nódulos columnares de carbonato brechoide.
- (33) 2.1 m. Lutitas verdes masivas con tacto jabonoso y con bioturbación de raíces verticales de 2-4 mm de diámetro. Cerca del techo pasa a verde claro e incluye cantos blandos verde oscuro.
- (34) 0.2 m. Lutitas marrones con laminación y tacto jabonoso.
- (35) 1.2 m. Lutitas pardo claro con textura en agregados y cavidades irregulares rellenas de lutitas más verdosas (tipo pseudomicrokarst). Incluye nódulos dolomíticos de núcleos duros y envueltas blandas con grietas de desecación.
- (36) 0.4 m. Lutitas verdes con nódulos dolomíticos con envueltas con grietas de desecación.
- (37) 0.6 m. Lutitas laminadas marrones en la base que hacia techo pasan a lutitas pardo claro con textura en agregados. Hay nódulos de sílex de cuarzo de morfología lobulada y que en la superficie reflejan bioturbación de raíces. En la parte superior hay cristales de calcita con textura de arena suelta de tamaño milimétrico que llegan a formar nódulos y están relacionados con la superficie actual.
- (38) 0.5 m. Lutitas verdes con textura en agregados.
- (39) 1.5 m. Lutitas marrones con textura en agregados y bioturbación de raíces en la parte inferior que pasan a color pardo claro. Tiene nódulos de sílex de cuarzo lobulados que reflejan bioturbación de raíces en su superficie externa. Hay zonas formadas por calizas cristalinas de textura arenosa muy deleznable formada por cristales de tamaño milimétrico que llegan a formar láminas blancas o nódulos que pueden ser métricos. Estos rasgos están relacionados con la superficie actual.
- (40) 90 cm. Lutitas pardas con textura brechoide y abundante bioturbación de raíces finas. Tiene algunos niveles finos formados por cantos blandos redondeados.

En una falla sinsedimentaria reconocida en esta zona se han realizado dos columnas de detalle a ambos lados del plano de fractura para ver las variaciones litológicas a ambos lados (Fig. 6.19).

### Columna de detalle M50 Este

- (1) 30 cm. Lutitas verdes en agregados. Corresponde a la parte alta del nivel (20) de la columna general.
- (2) 50 cm. Los primeros 10 cm son lutitas marrones laminadas con niveles opalinos discontinuos de morfología lenticular. Después pasa a estar formadas por agregados y en la parte alta tiene color pardo claro-crema.
- (3) 35 cm. Lutitas verdes en agregados, similares al nivel anterior en la base, a techo tienen laminación y clastos de hasta un centímetro de ópalo blanco poroso muy ligero.
- (4) 50 cm. Lutitas verdes en agregados con bioturbación de raíces finas. Tiene niveles finos (2-3 cm) de acumulación de fragmentos de ópalo blanco muy deleznable que incluye cantos blandos de lutitas.
- (5) 5 cm. Lutitas verde oscuro laminadas con abundantes nódulos de ópalo blanco de formas irregulares. Incluye un nivel de ópalo verde oscuro que refleja la textura de las lutitas.



**Fig. 6.19.** A) Fotografía de campo en un afloramiento de las obras de la M50 sobre la que se ha dibujado la traza de dos fallas normales. Se indica la ubicación de dos columnas litológica de detalle realizadas a ambos lados de una de las fallas. B) Correlación de las columnas que muestra el cambio de espesor en algunos niveles afectados por la falla. Mestras con siglas M50-.

- (6) 15 cm. Lutitas verdes con nódulos blancos de ópalo y niveles finos de acumulación de fragmentos pequeños de ópalo blanco muy deleznable y un nivel de unos 15 cm de ópalo verde oscuro de morfología lenticular.
- (7) 1 m. Lutitas verdes con dos niveles marrones, uno en la parte inferior y otro en la parte media y un nivel amarillento a techo. Hay varios niveles (de unos 15 cm) blancos, deleznales y de base y techo irregular de acumulación de fragmentos de ópalo blanco. Hay un nivel de sílex lenticular marrón oscuro de unos 15 cm de espesor asociado al nivel marrón inferior. La parte externa de este nivel de sílex es blanca y tiene un aspecto similar al de los niveles de acumulación de fragmentos de ópalo superiores.
- (8) 60 cm. Lutitas en agregados color pardo claro-crema muy deleznales y pulverulentas con bioturbación de raíces y huecos de relleno clástico en la parte superior. La parte inferior cambia lateralmente a facies similares a las del tramo infrayacente.
- (9) 30 cm. Lutitas arenosas marrones con rizolitos blancos de ópalo deleznales y niveles de acumulación de fragmentos de ópalo. En lateral aumenta de espesor al tiempo que disminuye el del nivel suprayacente.

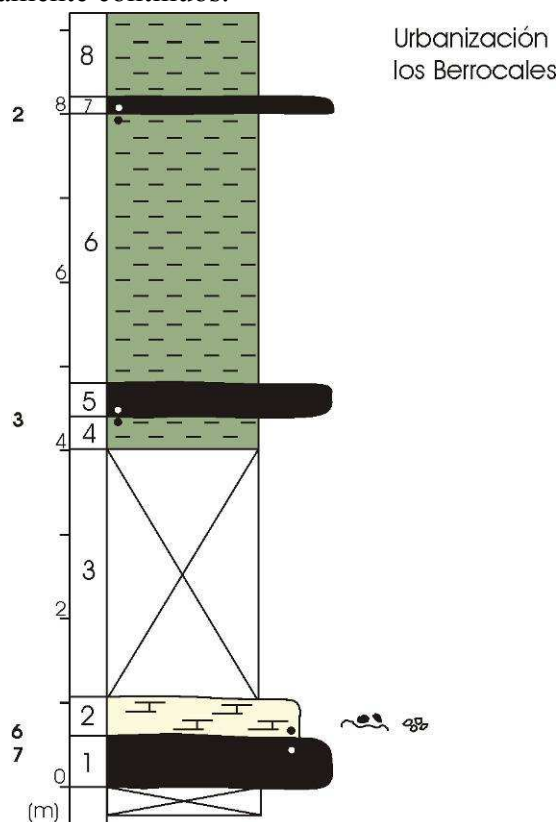
- (10) 70 cm. Lutitas verdes con varios niveles de acumulación de fragmentos blancos y deleznales de ópalo. En lateral disminuye el espesor y aumenta el del nivel inferior.

### Columna de detalle M50 Oeste

- (1) 30 cm. Lutitas verdes en agregados.
- (2) 35 cm. Lutitas marrón verdoso en agregados que en la base incluyen un nivel opalino marrón oscuro de 20 cm de espesor. El paso al siguiente nivel es gradual.
- (3) 20 cm. Lutitas verdes en agregados con laminación y fragmentos pequeños de ópalo blanco deleznable en la parte alta.
- (4) 40 cm. Lutitas verdes en agregados con restos de tallos vegetales opalinos blancos, bioturbación de raíces y algún nivel blanco de acumulación de fragmentos de ópalo. Hacia la izquierda el nivel se acuña y desaparece.
- (5) 10 cm. Lutitas verdes oscuro con laminación e intraclastos blancos de ópalo blanco deleznable incluye un nivel de sílex verde muy oscuro.
- (6) 10 cm. Lutitas verdes homogénea con algunos fragmentos blancos de ópalo.
- (7) 1 m. Lutitas verdes con niveles de color marrón y un nivel amarillento a techo. Hay varias láminas (menos de 3 cm) blancas deleznales y de base y techo irregulares de acumulación de fragmentos de ópalo blanco. Los fragmentos de ópalo son más abundantes en los niveles marrones y un nivel de acumulación de fragmentos de ópalo está asociado al nivel amarillento del techo. La parte basal es marrón claro e incluye un nivel de sílex lenticular marrón oscuro y exterior blanco de unos 15 cm de espesor.
- (8) 25 cm. Lutitas en agregados color pardo claro-crema muy deleznales y pulverulentas.
- (9) 30 cm. Lutitas arenosas marrones con rizolitos blancos de ópalo deleznales y niveles de acumulación de fragmentos de ópalo. En lateral aumenta de espesor al tiempo que disminuye el del nivel suprayacente.

### Sección de la Urbanización los Berrocales

La serie estudiada se localiza en el Pico de las Torras, al oeste de la Urbanización de los Berrocales, en el borde sur del término municipal de Paracuellos del Jarama (Portero-García y Pérez-González, 1990). Se ha realizado la columna litológica de los niveles donde se incluyen las rocas de la sílice aflorantes en la zona (Fig. 6.20). Sin embargo, la morfología tabular en los puntos que afloran las rocas de la sílice hace pensar que se trata de niveles relativamente continuos.



**Fig. 6.20.** Columna Urbanización los Berrocales (muestras UB-).



La serie se incluye en un tramo formado por la unidad de arcillas verdes y carbonatos que dan paso a la unidad de arcillas pardas, arcosas y carbonatos (descritas por Brell *et al.*, 1985 y Alonso-Zarza *et al.*, 1986), en las que se incluyen algunos niveles silíceos.

### Columna Urbanización los Berrocales

Las coordenadas UTM son: X = 455773, Y = 4480928.

- (1) 70 cm. Nivel de sílex de cuarzo de color pardo con textura intraclástica
- (2) 40 cm. Calizas color pardo claro con textura intraclástica que incluye cantos blandos de lutita verde.
- (3) 3 m. Cubierto.
- (4) 40 cm. Lutitas verdes de tacto jabonoso con *slikensides*.
- (5) 40 cm. Nivel tabular de ópalo verde homogéneo que refleja los *slikensides* de las lutitas inferiores.
- (6) 3.2 m. Lutitas verdes masivas, con tacto jabonoso y grietas de desecación.
- (7) 20 cm. Nivel tabular de ópalo con lutitas de color verde claro que tiene láminas blancas de ópalo.
- (8) 1 m. Lutitas verdes.

### Sección de Cerro de la Mesa

El Cerro de la Mesa se encuentra en el parque al sur del Polígono Industrial de Las Mercedes, en la zona conocida como Rejas (Goy-Goy *et al.*, 1989). El afloramiento se alcanza tomando la salida del P.I. Las Mercedes (Km 10.6 de la autopista N-II, E-90) y se localiza a unos 900 m al sur de la autopista. Las coordenadas UTM son: X = 451085, Y = 4477098.

El punto de estudio incluye una sucesión de arcosas de gano medio o fino, limos y lutitas marrones que en la parte alta presenta niveles carbonáticos con sílex (Fig. 6.21). En este punto se han estudiado y muestreado los carbonatos con sílex de la cima del cerro. Los carbonatos son calizas con textura brechoide que están parcialmente silicificadas a sílex de cuarzo y ópalo de color crema o blanco.

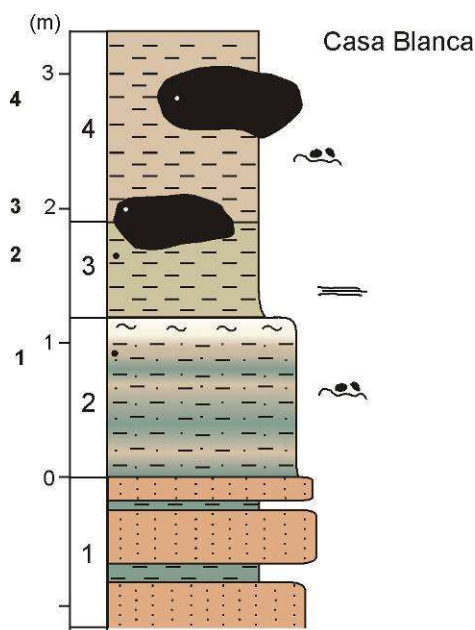


**Fig. 6.21.** Afloramiento de los carbonatos silicificados de Cerro de la Mesa. El nivel tiene aproximadamente 1 m de potencia.

### Sección de Casa Blanca

La zona de estudio se localiza a unos 300 m al este del punto kilométrico 10 de la autopista M40, muy cerca del punto donde se realizó la columna M40 (Goy-Goy *et al.*, 1989).

La localización es la misma en la que Bustillo y Bustillo (2000) estudiaron cuatro niveles de rocas de la sílice, pero la sección estudiada aquí se sitúa estratigráficamente por encima. Se ha realizado una columna litológica que corresponde a la parte más alta de la secuencia sedimentaria presente en la zona (Fig. 6.22).



**Fig. 6.22.** Columna Casa Blanca (muestras CBC-)

La columna se incluye en un tramo de unos 25 metros con arenas arcósicas que intercalan niveles finos de lutitas verdes y marrones. Las rocas de la sílice suelen formar niveles tabulares con alta continuidad lateral o nódulos de tamaño métrico.

### Columna Casa Blanca

Las coordenadas UTM son: X = 450297, Y = 4476893.

- (1) 1 m. Gravas, arenas, arenas lutíticas y lutitas de color pardo.
- (2) 1.20 m. Arena heterométrica, de gruesa a fina, con lutitas. Incluye cantos blandos de sepiolita blanca.
- (3) 70 cm. Lutitas verdes-pardas con laminación poco definida. En la parte alta y afectando también al nivel superior hay nódulos métricos de sílex.
- (4) 1.50 m. Lutitas pardas con cantos blandos de sepiolita blanca

### Sección de la M40

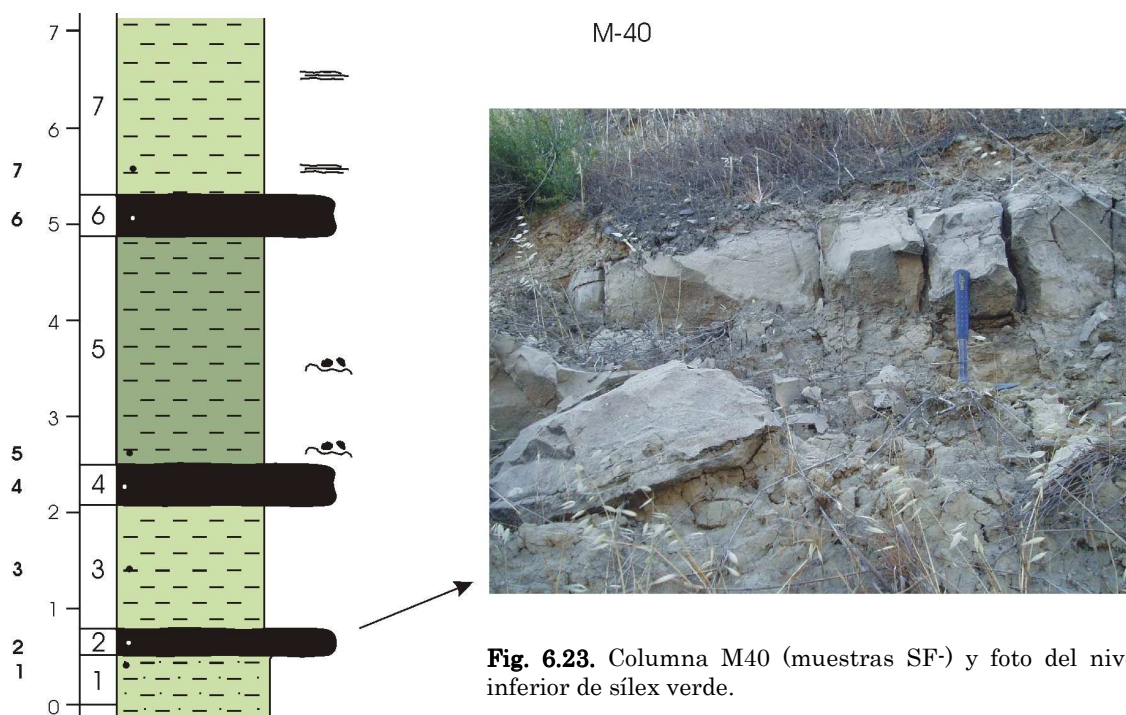
La secuencia estudiada se sitúa junto a la salida 9B (dirección a San Fernando) de la autopista M40 circulando en dirección sur (Goy-Goy *et al.*, 1989). Se incluye en un tramo donde alternan arenas y lutitas, incluyéndose las rocas de la sílice en las lutitas y formando niveles tabulares bastante continuos.

### Columna M40

Las coordenadas UTM son: X = 449807, Y = 4476741 (Fig. 6.23).

- (1) 50 cm. Arcosa de grano fino o muy fino con lutitas. De color verde y estructura masiva. Tiene micas y algunos de los granos de feldespato son de tamaño arena gruesa o muy gruesa.
- (2) 30 cm. Sílex verde que incluye micas y granos de cuarzo tamaño arena muy fina y fragmentos angulosos blancos que a veces forman láminas.
- (3) 1.30 m. Lutita verde con cantos blandos blancos pequeños y angulosos.

- (4) 40 cm. Sílex verde con láminas blancas que se disgregan y forman fragmentos angulosos.
- (5) 2.4 m. Lutita verde oscuro con cantos blandos blancos y angulosos.
- (6) 40 cm. Sílex verde con textura brechoide con fragmentos angulosos de color verde oscuro.
- (7) 1.75 m. Lutita marrón laminada con granos tamaño arena fina de mica y granos blancos tamaño arena gruesa.



**Fig. 6.23.** Columna M40 (muestras SF-) y foto del nivel inferior de sílex verde.

### 6.3.3. Zona Oeste

#### 6.3.3.1. Segunda secuencia de la Unidad Intermedia y base de la Unidad Superior

##### Sección del Cerro de los Batallones (Sector de Batallones)

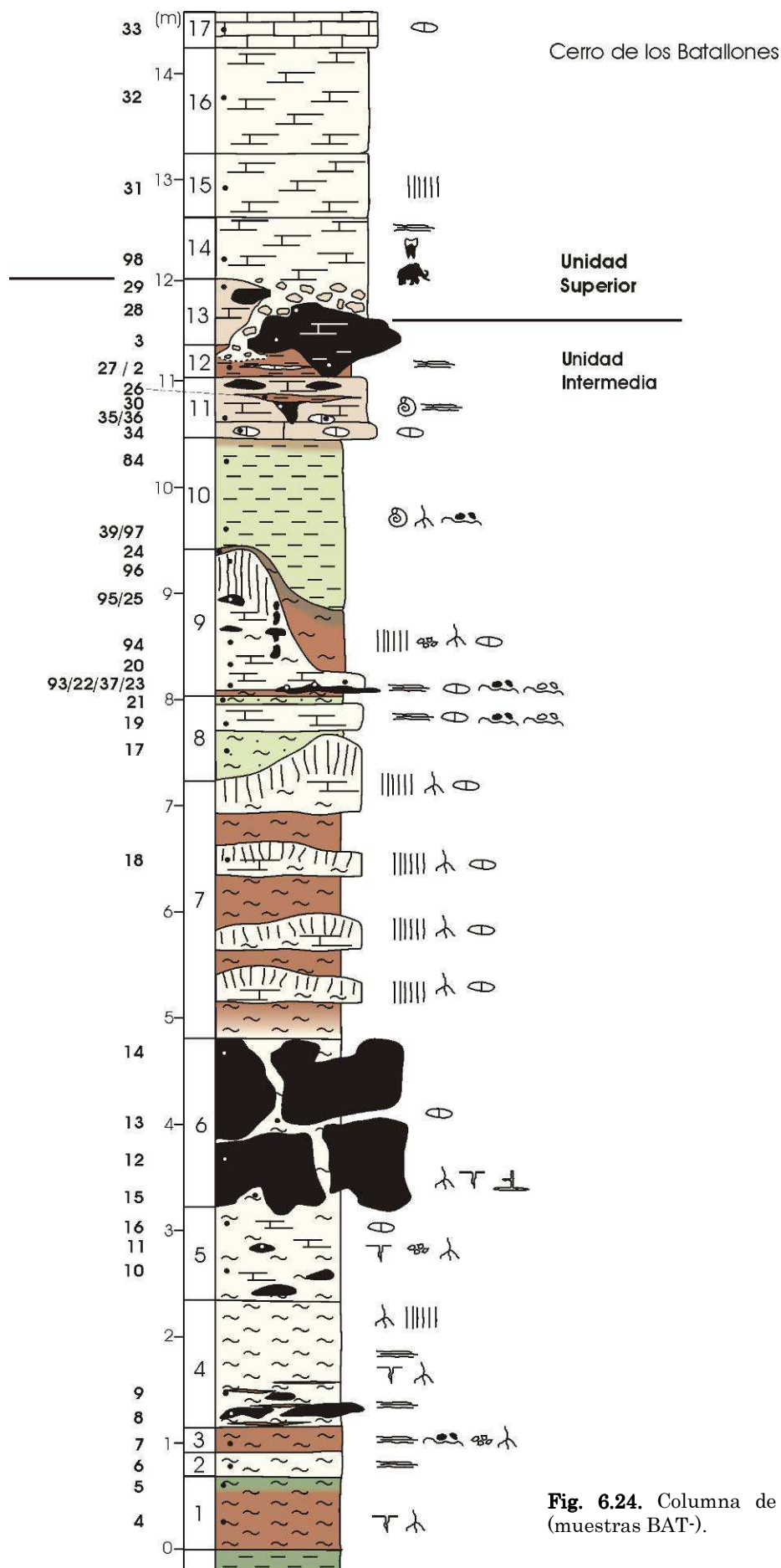
El Cerro de los Batallones se encuentra al sur de la provincia de Madrid, unos 7 Km al ESE de Torrejón de la calzada, accediéndose desde el camino que sale del cruce entre la carretera M404 y la autopista R4 (Vegas *et al.*, 1990; Templado-Martínez *et al.*, 1945). La zona del Cerro de los Batallones comprende un área de unos 8 Km<sup>2</sup> en la que se han estudiado 7 afloramientos en 4 puntos distintos. Se han realizado 4 columnas litoestratigráficas y se han recogido 97 muestras cuya ubicación se indica en las columnas.

Las litologías presentes en esta sección son lutitas verdes y marrones con abundantes niveles de sepiolita, calizas y escasos niveles de dolomía. Las rocas de la sílice son abundantes y llegan a formar niveles nodulares muy potentes.

En esta zona se han encontrado frecuentes fallas normales y fallas inversas de alto ángulo. También se han reconocido procesos de *piping* que dan lugar a la formación de cavidades que actuaron como trampas de vertebrados con abundantes restos fósiles (Pozo *et al.*, 2004).

#### Columna Cerro de los Batallones

Las coordenadas UTM son: X = 439519, Y = 4447401. La Base de la columna son lutitas verdes con tacto jabonoso (Fig.6.24).



**Fig. 6.24.** Columna de Cerro de los Batallones (muestras BAT-).

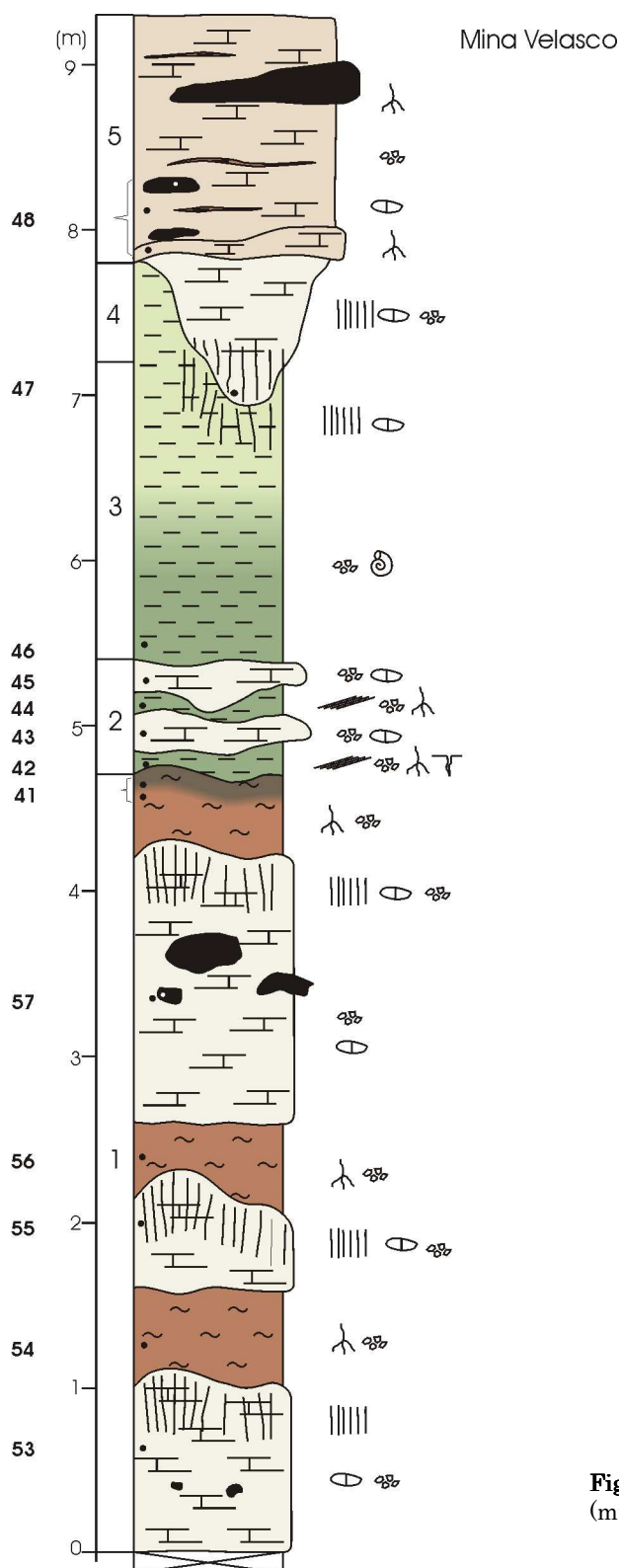


- (1) 70 cm. Lutita sepiolítica marrón con abundantes grietas de desecación y bioturbación de raíces muy finas. Los 10 cm superiores son verdes con óxidos de Mn.
- (2) 20 cm. Lutita sepiolítica color crema laminada con textura brechoide poco marcada y con bioturbación de raíces en planos verticales y horizontales.
- (3) 25 cm. Lutita sepiolítica marrón laminada con cantos blandos color crema, estructura brechoide y bioturbación de raíces.
- (4) 1.20 m. Lutita sepiolítica color crema con laminación, pequeñas láminas marrones y textura brechoide, grietas de desecación y escasa bioturbación de raíces. En la parte inferior tiene nódulos de sílex alargados horizontalmente que reflejan la estructura de la roca caja. En la parte superior tiene abundante bioturbación de raíces muy finas y estructura columnar difusa.
- (5) 80 cm. Lutita sepiolítica y calizas micríticas color crema con estructura brechoide y nódulos de sílex marrón oscuro en la parte inferior que refleja la estructura de la roca caja.
- (6) 1.70 m. Nódulos de sílex de tamaño métrico que forman un nivel de base y techo muy irregulares. Entre los nódulos se encuentra lutitas sepiolíticas y micritas color crema con estructura brechoide.
- (7) 2.40 m. Lutitas sepiolíticas marrones con textura brechoide y estructura columnar poco marcada en las que se intercalan varios niveles irregulares de margas blandas color crema con la misma textura que las zonas marrones pero con la estructura columnar más marcada, bioturbación de raíces verticales y techo ondulado.
- (8) 80 cm. Lutita limosa-arenosa sepiolítica, de color verde claro, muy blanda, con textura en agregados tamaño arena gruesa y algunos granos detríticos de cuarzo subredondeados de igual tamaño. La base se ajusta al techo ondulado del nivel con estructura columnar inferior. En la parte alta incluye un nivel de caliza color crema nodular y laminada con textura brechoide. El tramo está formado por dos niveles de caliza separados por un nivel fino de lutitas verdes claro con intraclastos color crema.
- (9) 1.40 m. Lutitas sepiolíticas marrones con techo ondulado que provoca variaciones significativas de espesor. Las lutitas tienen textura brechoide y bioturbación de raíces. La parte alta del tramo es marrón oscuro por presencia de materia orgánica. Las zonas de mayor espesor están formadas por calizas nodulares y lutitas con nódulos de calcita color crema, con estructura columnar marcada por nódulos. En las calizas se incluyen nódulos y niveles ligeramente ondulados e irregulares de sílex marrón oscuro en los que se refleja la textura brechoide de la roca caja. Los nódulos pueden estar alineados en la vertical.
- (10) 1-1.60 m. Lutitas verde claro, la base tiene morfología canaliforme, ajustándose a las zonas más calcíticas y altas del tramo anterior. La parte inferior es verde oscuro y la superior es marrón. Incluye granos detríticos de cuarzo y gasterópodos, tiene bioturbación de raíces.
- (11) 60 cm. Calizas micríticas blandas color crema con nódulos y un nivel de micrita más compacta en la parte inferior. Tienen laminación, intraclastos y láminas de lutita marrón. Incluye nódulos de sílex negro que preservan la textura de la roca caja.
- (12) 25 cm. Lutitas marrones laminadas que incluye láminas de caliza blanda color crema.
- (13) 60 cm. Calizas micríticas de color pardo claro con nódulos irregulares de sílex que pueden ser métricos en la horizontal y afectan también al nivel inferior. El sílex refleja la laminación y textura de la roca caja. El techo es una cicatriz erosiva y los nódulos de sílex están fracturados.
- (14) 1.35 m visibles. Calizas brechoides con grandes intraclastos incorporados del nivel inferior. En la parte superior hay arenas carbonáticas gruesas con laminación paralela en *onlap* sobre el nivel anterior. Tiene abundantes restos de macromamíferos y micromamíferos que constituyen el yacimiento de Batallones 7. La base erosiva puede llegar hasta los niveles inferiores de la columna.
- (15) 60 cm. Calizas micríticas blandas color crema con estructura columnar difusa.
- (16) 1 m. Calizas micríticas masivas color crema.
- (17) 30 cm. Calizas color crema tableadas y nodulares algo más duras que las anteriores.

### Columna Mina Velasco

Las coordenadas UTM son: X = 439197, Y = 4445699 (Fig. 6.25).

- (1) 3.9 m. Alternancia de lutitas sepiolítica marrones y calizas micríticas color crema, ambas con textura brechoide. Las lutitas tienen bioturbación de raíces (verticales gruesas y mallas horizontales finas) poco abundante y laminación horizontal difusa. Las micritas forman tres niveles nodulares con estructura columnar, más marcada en la parte superior. El techo de las micritas es un paso gradual a las lutitas y claramente ondulado. Las micritas Incluyen pequeños nódulos de sílex color crema y marrón muy oscuro. La parte superior del tramo son lutitas marrón oscuro quizá por presencia de materia orgánica, el techo es neto y ondulado subparalelo al techo del último tramo carbonático.
- (2) 85 cm. Pequeño tramo de lutitas verde claro con estructura laminar difusa, *slikensides*, bioturbación de raíces finas y grietas de desecación. Incluye dos niveles de calizas micríticas nodulares color crema con base y techo ondulados que tienen planos inclinados con superficie estriada.



**Fig. 6.25.** Columna de Mina Velasco (muestras BAT-).

- (3) 1.80-2.40 m. Lutitas verde claro con gasterópodos y textura brechoide. En la parte alta tiene estructura columnar y nódulos de caliza blancos.
- (4) 20-100 cm. Calizas micríticas nodulares con estructura columnar más marcada en la parte inferior y textura brechoide. Base y techo son muy irregulares y ondulados y puede tener lutitas verdes en la parte superior. En lateral puede llegar a desaparecer.
- (5) 1.50 m. Calizas micríticas color crema, con nódulos y un nivel de micrita más compactos en la parte inferior. Tiene láminas irregulares de lutitas marrones. Incluye nódulos de sílex alargados en la horizontal de color pardo claro que preservan la estructura de la roca caja.

### Columna Valdeinfierno

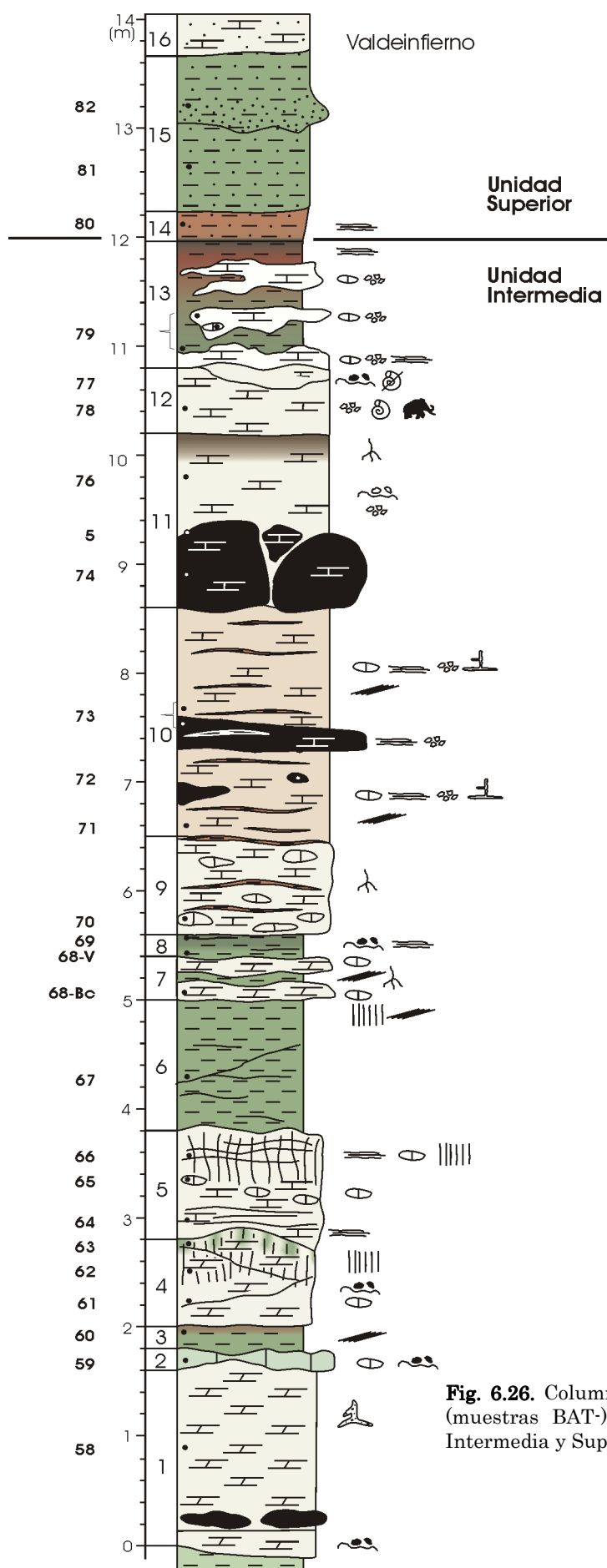
Las coordenadas UTM son: X = 439986, Y = 4443931 (Fig. 6.26).

- (1) 170 cm. Dolomías micríticas color crema con textura brechoide y pseudomicrokarst con rellenos de lutitas marrones. En la parte inferior tienen nódulos decimétricos de ópalo beige.
- (2) 20 cm. Calizas nodulares verde claro con textura brechoide y cantos blandos blancos y verdes. Son más compactas que la anterior.
- (3) 20 cm. Lutitas verdes con *slikensides*, la parte superior es de color marrón oscuro por presencia de materia orgánica.
- (4) 80 cm. Dolomicritas de color crema con textura brechoide y cantos blandos verdes. Tiene estructura nodular en la parte inferior y columnar en la superior. Entre los prismas de la parte superior hay lutitas verdes, más oscuras cerca del techo. Afectando a todo el nivel hay láminas finas de carbonato con inclinaciones entre 10 y 30°. El techo es ondulado.
- (5) 1 m. Calizas de color crema que en la parte inferior tienen estructura laminar, en la parte media nodular y en la superior estructura columnar y láminas horizontales más compactas. Algunas zonas son más lutíticas de color verde. El techo es irregular.
- (6) 1.20 m. Lutitas verdes con textura brechoide con cementos de calcita entre los clastos y laminas finas horizontales y oblicuas. En la parte superior tiene estructura columnar de pequeña escala difusa y *slikensides*.
- (7) 40 cm. Dolomías micríticas nodulares color crema. Son dos niveles de base y techo ondulados y con planos inclinados con superficie estriada. Entre las micritas hay un nivel de lutita verde claro con estructura laminar difusa, *slikensides* y bioturbación de raíces.
- (8) 20 cm. Lutitas verdes con tacto jabonoso. Tiene láminas y cantos blandos blancos de sepiolita y calcita.
- (9) 90 cm. Calizas micríticas muy nodulares con láminas de lutitas marrones y textura brechoide, bioturbación de raíces y planos inclinados con superficie estriada.
- (10) 2.10 m. Calizas micríticas blancas y blandas con láminas discontinuas de lutitas marrones laminadas intercaladas. Las calizas tienen textura brechoide y rasgos de disolución. En algunos puntos hay planos inclinados con superficie estriada. Tiene nódulos de sílex y un nivel bastante tabular (de 20-30 cm de espesor) que reflejan claramente la textura brechoide y las láminas marrones de la roca caja.
- (11) 1.60 m. Calizas micríticas blancas con textura brechoide. La parte superior es de color marrón oscuro y tiene bioturbación de raíces finas. La mitad inferior está formada por grandes nódulos de sílex opalino beige o verde claro que refleja la textura de la roca caja.
- (12) 75 cm. Calizas micríticas con textura brechoide que incluye gasterópodos. En la parte alta tiene un cuerpo de base erosiva con abundantes intraclastos donde la textura brechoide está más marcada que incluye abundantes restos de gasterópodos. En este nivel se ha encontrado un posible molde de un cancéneo de rinoceronte (Morales, J. *com. pers.*, 2007)
- (13) 1.15 m. Tramo formado por calizas y lutitas. Los primeros 20 cm son de calizas blancas nodulares y laminares con textura brechoide. El resto son lutitas verdes con tacto jabonoso y textura brechoide en la parte inferior, que pasan a lutitas marrón oscuro laminadas en la parte superior. Dentro de las lutitas hay cuerpos irregulares de caliza blanca nodular con textura brechoide.
- (14) 20 cm. Lutitas de color marrón claro laminadas con algunos granos detríticos de arena gruesa.
- (15) 1.40 m. Lutitas verdes con abundantes granos detríticos de arena gruesa. En la parte media hay un cuerpo de base erosiva y relativamente tabular de arena gruesa.
- (16) 40 cm. Calizas micríticas con granos detríticos y base irregular.

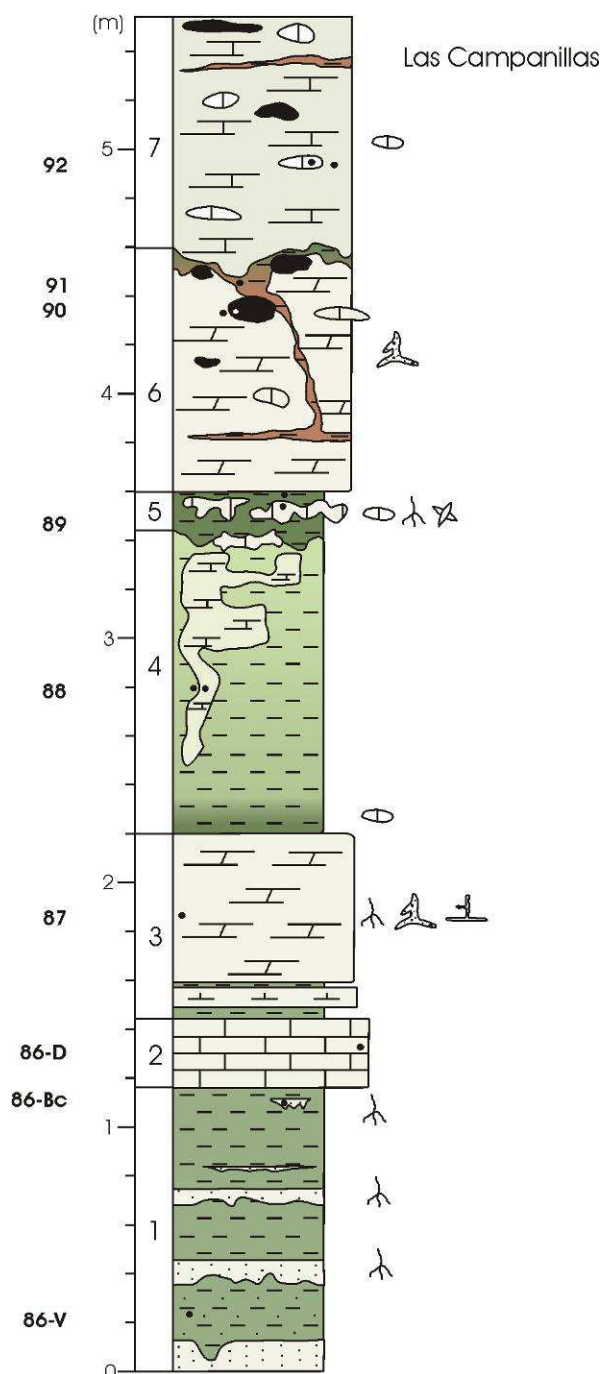
### Columna Las Campanillas

Las coordenadas UTM son: X = 441486, Y = 4444073 (Fig. 6.27).

- (1) 1.15 cm. Lutitas verdes de tacto jabonoso y con grietas de retracción, en la parte inferior del tramo son lutitas arenosas. Incluye algunas intercalaciones algo tabulares de base erosiva e irregular de arenas de grano grueso con matriz carbonática. El techo de las arenas también puede presentar morfología erosiva.
- (2) 30 cm. Calizas micríticas duras con alternancia de láminas pardas y color crema. Incluyen algunos nódulos de carbonato. A veces tienen base erosiva
- (3) 75 cm. Dolomías blandas color crema con bioturbación de raíces, pseudomicrokarst y microkarst. En la parte inferior incluyen dos niveles finos de lutitas verdes.
- (4) 1.20 m. Lutitas verde claro más oscuras en la parte con grietas de retracción y nódulos de caliza. En lateral incluyen zonas calcíticas de morfología irregular que pueden ocupar la mayor parte del nivel. El techo es muy irregular.



**Fig. 6.26.** Columna de la cantera de Valdeinfierno (muestras BAT-). Incluye parte de las unidades Intermedia y Superior.



**Fig. 6.27.** Columna de Las Campanillas (muestras BAT-).

- (5) 20 cm. Lutitas verde oscuro con tacto jabonoso y pequeños nódulos y laminas de carbonato blanco. En las lutitas se incluye un nivel de calizas pardo claro nodulares y discontinuas con una red de fracturas poliédricas cementadas por calicita (estructura tipo panal de abejas) que pueden afectar al tramo inferior. Hay bioturbación de raíces y moldes de grandes lenticulas de yeso tanto en las lutitas como en las calizas.
- (6) 1 m. Calizas y dolomías blandas color crema con nódulos de calcita duros. Presenta estructuras de disolución con tendencia horizontal rellenas por lutitas de color marrón en la parte inferior y verdes en la superior. Incluyen nódulos de sílex pardos redondeados que reflejan la textura de la roca caja.
- (7) 1 m. Calizas blandas color crema-verde claro. Tiene nódulos de caliza y sílex redondeados y alargados en la horizontal.

### Columna de los túneles este y oeste del AVE

En la última etapa de redacción de la presente tesis se están llevando a cabo en la zona de la Sección de Batallones las obras del tren AVE Madrid-Valencia. Esta construcción lineal ha implicado unos desmontes de 30-40 m para la realización de dos falsos túneles en la parte

al Este y al Oeste de la zona. Gracias a estos afloramientos se observó una sección continua desde la base de la Unidad Intermedia —a “menos de 2-3 m de la cota de los yesos” según palabras del ingeniero a cargo de la obra— hasta la parte alta de las columnas previamente estudiadas.

(8)

Incluimos aquí una breve descripción de la sección observada en los desmontes de los túneles este y oeste, lo que facilitará las correlaciones y apoyará las interpretaciones sedimentológicas y diagenéticas.

Las coordenadas UTM aproximadas del tramo del túnel este son: X = 441350, Y = 4443350. Las coordenadas del túnel oeste son: X = 438700, Y = 4445400.

Las columnas están compuestas en general por:

- (1) 15 m. alternancia de lutitas, margas y dolomías yesíferas. El tramo es duro.
- (2) 5 m. Lutitas verdes con abundantes grietas de retracción. Incluyen dos niveles carbonáticos muy blancos. El superior puede tener base de morfología canaliforme.
- (3) 5 m. Lutitas verdes con abundantes grietas de retracción. Incluyen tres niveles carbonáticos blancos de base y techo irregulares. En las lutitas son frecuentes las mallas de raíces, generalmente horizontales cerca de la base, inclinadas en las partes medias y más verticalizadas y conectando con la base de los niveles carbonáticos suprayacentes en la parte superior.
- (4) 5 m. Caliza blanca en la parte inferior y marrón con abundante pseudomicrokarst relleno de lutitas marrones en la superior. Incluye grandes nódulos de rocas de la sílice marrón con textura brechoide que refleja claramente la estructura de los pseudomicrokarst. Se han reconocido rizolitos verticales formados por calcita.
- (5) 15 m. Lutitas verdes, margas y carbonatos. Las lutitas incluyen abundantes rizolitos de mallas de raíces formadas por calcita en la parte media-superior. Los niveles carbonáticos de la parte superior presentan una base muy irregular y hacia el este están claramente ondulados formando estructuras dómicas.
- (6) 5 m. Lutitas sepiolíticas marrón-naranja, calizas micríticas blancas y nódulos de rocas de la sílice. Las lutitas y las calizas tienen textura brechoide que se hace muy patente en las zonas más silíceas. Hacia el este el nivel pasa a 0.5 m de caliza blanca micrítica.
- (7) 5 m. Lutitas verdes masivas.
- (8) 4 m. Carbonatos blancos duros con abundantes nódulos de rocas de la sílice.

### Sección de Esquivias-Malcovadeso (Sector de Esquivias)

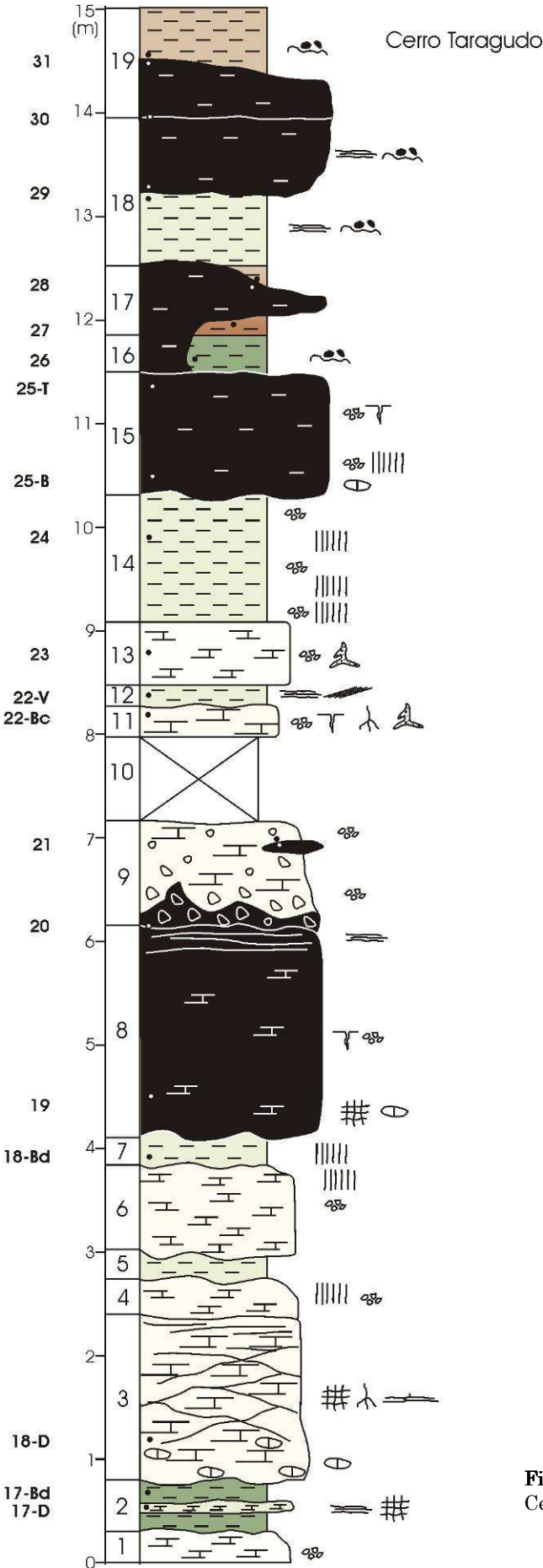
La zona de Esquivias-Malcovadeso se localiza en la provincia de Toledo, entre 1-3 Km al NE de la localidad de Esquivias y comprende un área de unos 4 Km<sup>2</sup> (Templado-Martínez *et al.*, 1945). Se han estudiado 16 afloramientos en 9 puntos distintos de los que se han seleccionado 8 columnas litoestratigráficas representativas de las facies aflorantes en la zona. Se han tomado un total de 110 muestras, la mayor parte de las cuales se incluyen en las columnas seleccionadas.

Las secuencias comprenden las unidades I y II descritas por Bellanca *et al.* (1992) y están formadas por niveles de lutitas, margas y carbonatos que incluyen frecuentes rocas de la sílice que forman nódulos, niveles nodulares ondulados y niveles de cierta continuidad lateral.

### Columna Cerro Taragudo

Las coordenadas UTM son: X = 436394, Y = 4440923 (Fig. 6.28).

- (1) 30 cm. Micritas blancas con textura brechoide.
- (2) 50 cm. Lutitas verdes con carbonato y con estructura columnar poco marcada a techo. Presentan un nivel intermedio de calizas laminares con una red de fracturas poliédricas cementadas por calcita (estructura tipo panal de abejas) que engloba fragmentos angulosos de las lutitas. El techo es irregular.



**Fig. 6.28.** Columna litoestratigráfica de Cerro Taragudo (muestras ESQ-).

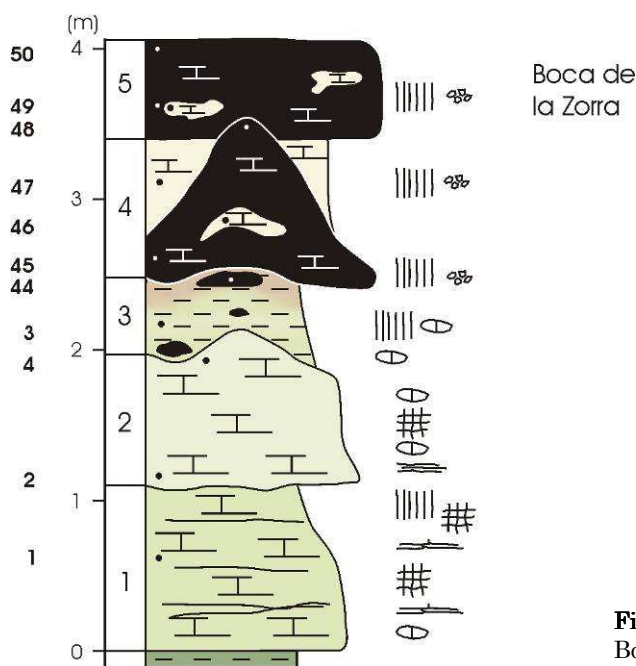
- (3) 1.6 m. Calizas micríticas blandas con rizolitos de calcita y zonas con estructura tipo panal de abejas en las que se incluyen fragmentos angulosos de las lutitas. Gran parte del tramo está surcado por láminas inclinadas de calcita que generan morfologías dómicas y también tienen estructura tipo panal de abejas. La base es muy neta e irregular.
- (4) 30 cm. Calizas micríticas blancas con textura brechoide y con estructura columnar en la parte superior. Techo gradual.
- (5) 30 cm. Lutitas verde claro con estructura columnar poco marcada.
- (6) 80 cm. Calizas micríticas con textura brechoide y estructura columnar más marcada en la parte alta.
- (7) 30 cm. Lutitas verde claro con nódulos y estructura columnar marcada por nódulos de caliza verticales con textura brechoide.
- (8) 2 m. Calizas con textura brechoide, son de color verde claro, el techo es negro o verde oscuro por presencia de materia orgánica. La base es irregular. La parte inferior tiene estructura tipo panal de abeja y estructura columnar difusa. En la parte media y alta presenta abundantes grietas de desecación horizontales con cementos de cuarzo hialino. Los 15-20 cm superiores están tableados, formando cuerpos que se acuñan lateralmente. Algunas zonas son totalmente opalinas y reflejan las estructuras presentes en las calizas. Los bordes de las zonas opalinas son difusos y dan paso a las calizas opalinas que forman todo el nivel.
- (9) 1 m. Calizas con textura brechoide con clastos angulosos de hasta 10 cm de longitud en la parte inferior. La base es irregular y está afectada por la silicificación del nivel inferior. En la parte alta los clastos son más pequeños e incluye nódulos de ópalo de bordes difusos alargados horizontalmente y bioturbación de raíces.
- (10) 80 m. Cubierto.
- (11) 30 cm. Calizas micrítica con grietas de desecación, bioturbación de raíces finas, pseudomicrokarst con rellenos con fragmentos pequeños de lutitas verdes y cementos de calcita en grietas.
- (12) 20 cm. Lutitas verdes de tacto jabonoso, con laminación horizontal y slickensides.
- (13) 60 cm. Calizas micríticas muy blancas con textura brechoide, con pseudomicrokarst relleno de lutita verde y porosidad de bioturbación de raíces.
- (14) 1.3 m. Lutitas verdes con textura brechoide y estructura columnar marcada por nódulos de caliza más desarrollados en la base. La caliza preserva la estructura brechoide y engloba pequeños fragmentos de la lutita.
- (15) 1.2 m. Calizas opalinas con textura brechoide color crema, en algunas zonas de las partes inferior y superior son de color verde oscuro. En general las zonas más silíceas (más oscuras) y las más carbonáticas (más claras) pueden reflejar cierta estructura columnar. La base es irregular y nodular, lo que da aspecto lobulado al muro. En la parte media y alta presenta abundantes grietas de desecación horizontales con cementos botroidales de cuarzo.
- (16) 30 cm. Lutitas verdes homogéneas con cantos blandos color crema, pequeños y redondeados. Lateralmente pasan a formar un nivel de opalino verde.
- (17) 55 cm. Lutitas marrones en la parte inferior, con textura brechoide y con cavidades irregulares con relleno de lutitas pardo claro. La parte superior está formada por las lutitas pardo claro con textura brechoide. El nivel puede estar parcial o totalmente formado por ópalo marrón oscuro que refleja la textura de las lutitas.
- (18) 1.15 m. Lutitas verde-marrón claro con textura laminada que incluyen cantos blandos. La parte superior está formada por lutitas opalinas de color verde oscuro que preservan la estructura laminar de las lutitas.
- (19) 90 cm. La parte inferior es un nivel opalino marrón que refleja textura intraclástica en paso gradual desde el tramo anterior. Lutitas pardo claro con cantos blandos pequeños de distintos colores (verde oscuro y claro, pardo claro, etc.).

## Columna Boca de la Zorra

Las coordenadas UTM son: X = 437175, Y = 4441817 (Fig. 6.29).

- (1) 1.1 m. Calizas con una red de fracturas poliédricas cementadas por calcita (estructura tipo panal de abejas), más masiva hacia la base, y con abundantes rizolitos laminares de calcita asociados. Los espacios entre las fracturas y láminas están ocupados por lutitas verdes con textura brechoide. La parte superior tiene más lutitas y presenta estructura columnar marcada por nódulos de micrita con textura brechoide.
- (2) 80-100 cm. Calizas micríticas nodulares verde claro con textura brechoide y algunas zonas con estructura tipo panal de abejas que incluyen cantos blandos angulosos de lutita verde. El techo es ondulado y tiene cierta estructura columnar, marcada por nódulos de caliza, inclinada hacia la parte alta de los domos.
- (3) 50 cm. Lutitas verde claro con nódulos de calcita blanca con textura brechoide. En la base están laminadas y se ajustan a la morfología dómica del tramo infrayacente. Hacia techo los nódulos son menos abundantes y predominan las lutitas, que en la parte más alta son marrones. El techo es ondulado. Las lutitas incluyen nódulos de ópalo verde en la base y marrón en la parte alta que se disponen preferentemente en las partes altas del techo.
- (4) 90-100 cm. Calizas micríticas color crema con textura brechoide y estructura columnar. La base es ondulada. Tiene zonas opalinas que son más potentes en los puntos altos del techo y pueden llegar a afectar al siguiente nivel.
- (5) 70 cm. Calizas micríticas opalinas de color crema con estructura columnar y brechoide. Algunas zonas no tienen ópalo. Los últimos 10-15 cm son de color negro.





**Fig. 6.29.** Columna litoestratigráfica de Boca de la Zorra (muestras ESQ-).

### Columna La Lastra

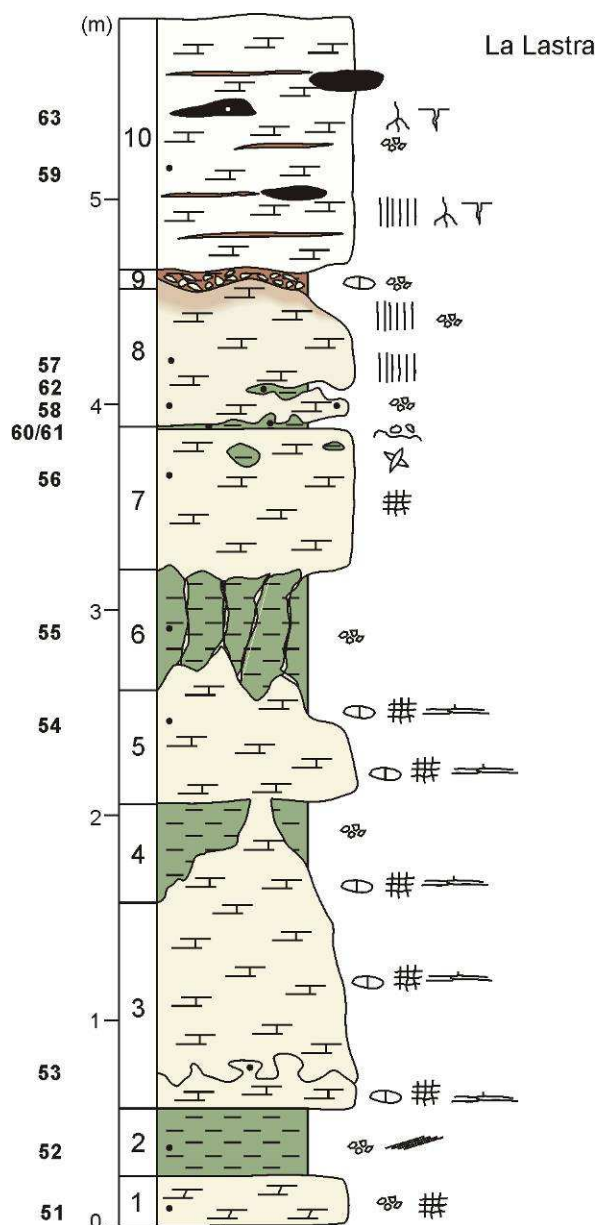
Las coordenadas UTM son: X = 437177, Y = 4441126 (Fig. 6.30).

- (1) 25 cm. Dolomías de color crema con textura brechoide con lutitas verdes y cristales de calcita y entre los clastos micríticos.
- (2) 30 cm. Lutitas verdes masivas, con textura brechoide, slikensides y tacto jabonoso.
- (3) 1-1.2 m. Calizas pardo claro con una red de fracturas poliédricas cementadas por calcita (estructura tipo panal de abejas) que engloba fragmentos de lutitas verdes de tacto jabonoso. Es nodular y también tiene laminación de rizolitos formando mallas horizontales. La base es plana y neta y los 20 cm inferiores son más compactos que el resto del nivel y las láminas de calcita son más continuas y gruesas; el tamaño de las láminas disminuye hacia arriba. El techo es muy irregular y ondulado, formando domos que pueden llegar a unirse con la base del nivel (5).
- (4) 50-30 cm. Lutitas verdes con textura brechoide.
- (5) 60-80 cm. Calizas pardo claro con estructura tipo panal de abeja similares a las del nivel (3). Es nodular y tiene laminación de rizolitos formando mallas horizontales. La base es plana, aunque en algunos puntos puede estar unida al techo del nivel (3). El techo es ondulado y forma domos.
- (6) 60-40 cm. Lutitas verdes con textura brechoide. Tiene láminas subverticales de calizas con estructura tipo panal de abejas que atraviesan todo el nivel.
- (7) 70 cm. Calizas micríticas pardo claro con estructura tipo panal de abeja que incluye pequeños fragmentos de lutitas verdes. Lateralmente cambia de espesor (de 30 a 110 cm) y tiene pequeñas fallas inversas que buzan hacia la parte de mayor espesor. Tiene conductos con diámetro centimétrico rellenos de lutitas verdes y con moldes de lenticulas de yeso. También tiene conductos rellenos de lutitas rojas e intraclastos micríticos. En la parte alta tiene dos niveles intraclásticos de 3-8 cm de potencia con base erosiva.
- (8) 75 cm. Calizas micríticas pardo claro o verdosas con textura brechoide y estructura columnar. El techo es ondulado. Lateralmente se adelgaza considerablemente y se divide en dos niveles nodulares más duros separados por lutitas verdes.
- (9) 10 cm. Lutitas marrones con abundantes nódulos de caliza micrítica con textura brechoide.
- (10) 1.2 m. Calizas micríticas blanca con textura brechoide y láminas de lutitas marrones intercaladas. Incluye nódulos opalinos verdes y blancos con textura brechoide.

### Columna La Torralba

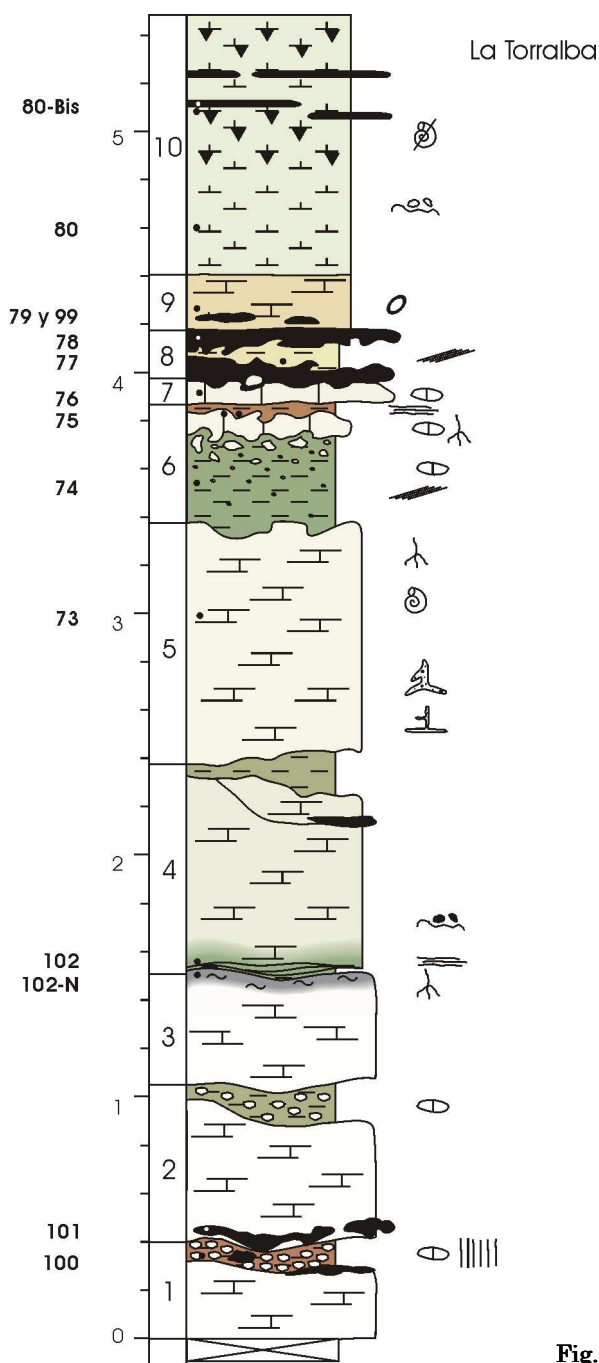
Las coordenadas UTM son: X = 437886, Y = 4441528 (Fig. 6.31).

- (1) 40 cm. Calizas micríticas blancas con textura brechoide. En la parte superior incluye un nivel lutítico ondulado e irregular con abundantes nódulos de calcita, dando al tramo apariencia bastante homogénea. Hay nódulos de sílice lobulados de color verde o marrón según afecten a las lutitas o al carbonato respectivamente.



**Fig. 6.30.** Columna litoestratigráfica de La Lastra (muestras ESQ-).

- (2) 65 cm. Calizas micríticas blancas con textura brechoide. En la parte alta tiene un nivel lutítico marrón, ondulado e irregular con abundantes nódulos de calcita micrítica. En la parte inferior tiene nódulos alargados de sílice de color blanco o gris que refleja la textura del carbonato.
- (3) 45 cm. Calizas micríticas blancas con textura brechoide y algunos granos sueltos de cuarzo subredondeados de tamaño grava fina. El techo es ondulado y la parte superior es más sepiolítica y oscura por presencia de materia orgánica y tiene bioturbación de raíces frecuentes.
- (4) 80-90 cm. Calizas micríticas que incluyen un nivel de pocos centímetros de lutitas verdes laminadas en la base. Tiene cantos blandos muy pequeños de lutita verde subangulosos e intraclastos angulosos de caliza micrítica blanda más grandes. El tamaño de los cantos blandos e intraclastos disminuye hacia arriba y el tramo pasa a ser una marga de color verde claro homogéneo. En la parte superior incluye un nivel canaliforme con nódulos silíceos asociados a la base. El techo es irregular y puede dar paso a lutitas verdes con abundantes grietas de retracción.
- (5) 80-100 cm. Calizas micríticas duras color crema, con planos inclinados con superficie estriada, gasterópodos, pseudomicrokarst, bioturbación de raíces y rasgos de disolución (microkarst).
- (6) 50 cm. Lutitas verdes con grietas de retracción, intraclásticas, con *slikensides*, grietas de desecación y pequeñas zonas irregulares marrones más blandas. Tiene nódulos de caliza micrítica blanca y blanda con la misma fábrica que las lutitas más abundantes hacia techo. La parte superior es un nivel de caliza nodular blanca, blanda muy porosa con pequeños cantos blandos de lutitas verdes, textura brechoide y abundantes planos inclinados con superficie estriada. El nivel termina con unos 5 cm de lutitas marrones laminadas con nódulos difusos de carbonato en la parte superior.



**Fig. 6.31.** Columna La Torralba (muestras ESQ-).

- (7) 20 cm. Calizas micríticas nodulares, blancas y duras.
- (8) 30 cm. Margas marrones o verde claro con intraclastos angulosos pequeños blancos. Incluyen nódulos de sílex verde o marrón oscuro lobulado. Los centímetros superiores del sílex de techo son verde oscuro en las zonas de lutitas verdes.
- (9) 25 cm. Calizas marrón claro con laminación y abundantes opérculos de gasterópodos.
- (10) 1.10 m. Margas bien estratificadas, verde claro, con intraclastos, grietas de desecación y planos inclinados con superficie estriada. En la parte inferior los estratos son más potentes y hay algunos niveles de base ondulada. En la parte superior hay niveles de diatomitas y sílex tabulares.

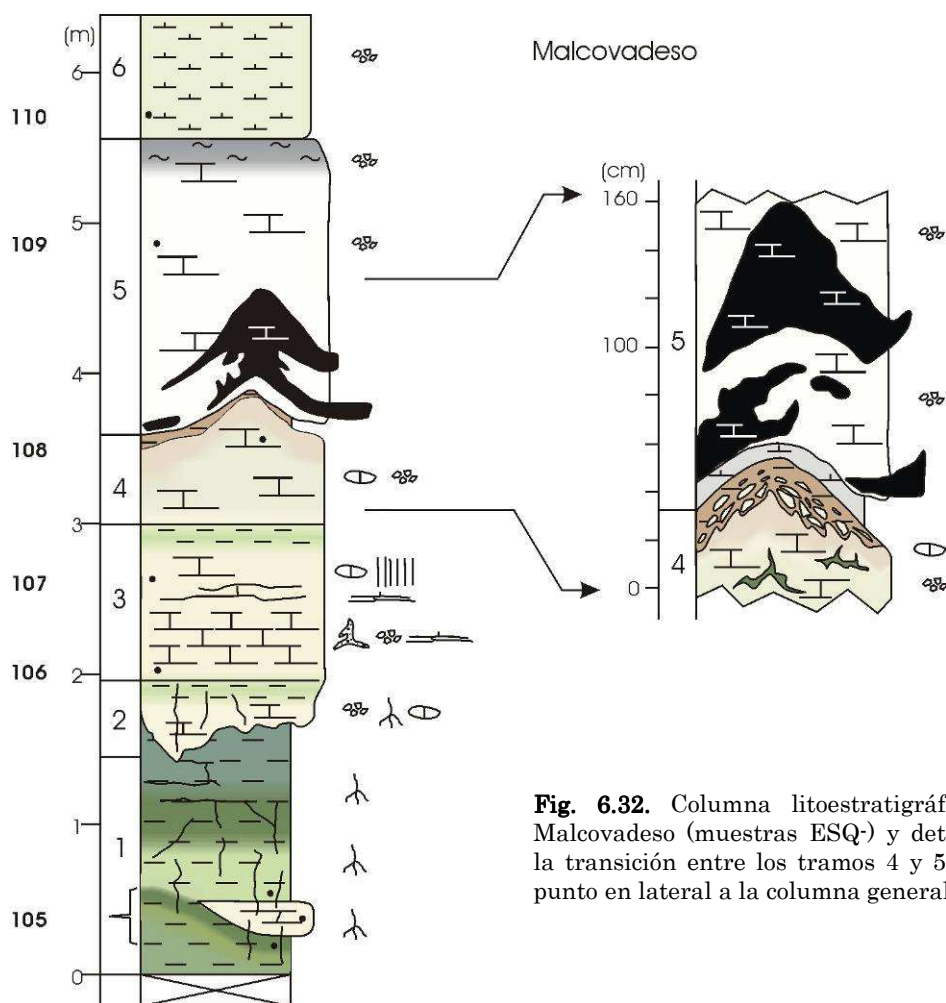
### Columna Malcovadeso

Las coordenadas UTM son: X = 437818, Y = 4441597 (Fig. 6.32).

- (1) 1.45 m. Lutitas verdes con un nivel de dolomicritas arcillosas blancas y blandas hacia la base. Las dolomicritas tiene base cóncava y techo plano y se localizan en una depresión marcada por un cambio de color. Todo el nivel incluye

rizolitos formados de calcita y porosidad de pelos de raíces. La morfología de los rizolitos puede ser en mallas de raíces horizontales o inclinadas unos 45 grados o raíces verticales individuales. Las mallas son más abundantes hacia la parte alta y las raíces verticales hacia la base.

- (2) 50 cm. Calizas micríticas blancas intraclásticas y nodulares. La base es muy irregular y lobulada, las irregularidades coinciden con la presencia de rizolitos verticales. El paso al nivel suprayacente es más rico en lutitas verdes.
- (3) 1.05 m. Micritas blancas intraclásticas con estratificación bien marcada, pseudomicrokarst y abundantes mallas de raíces. La parte superior es nodular y tiene estructura columnar. El paso al nivel superior vuelve a ser más rico en lutitas verdes.
- (4) 60-80 cm aprox. Micritas blancas intraclásticas nodulares que incluyen lutitas verdes en la parte inferior que en la parte superior dan paso a lutitas marrones. El techo es ondulado.
- (5) 1.90 m. Calizas micríticas blancas con uno o dos niveles de sílex intercalados en la mitad inferior. El sílex suele formar niveles ondulados que se ajustan a la morfología ondulada del muro. La base son margas de color gris claro. Los 20 cm de la parte alta son sepiolita gris oscuro con textura intraclástica.
- (6) 80 cm. Margas de color verde claro con intraclastos grandes y angulosos de calcita blanca y de lutitas verdes.



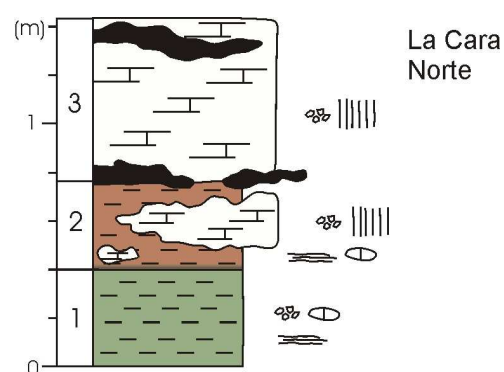
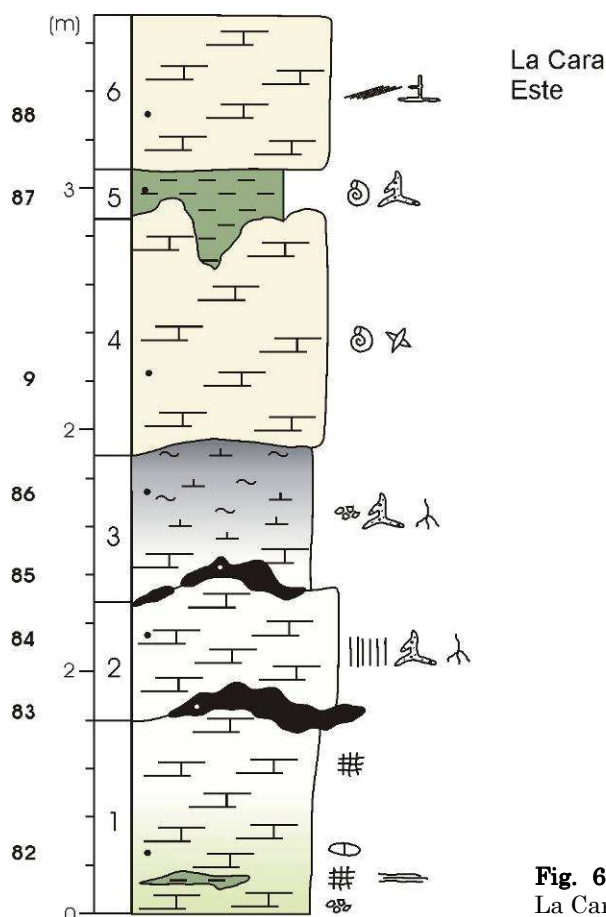
**Fig. 6.32.** Columna litoestratigráfica de Malcovadeso (muestras ESQ-) y detalle de la transición entre los tramos 4 y 5 en un punto en lateral a la columna general.

### Columna La Cara Este

Las coordenadas UTM son: X = 438153, Y = 4441622 (Fig. 6.33).

- (1) 80 cm. Calizas de color verde claro con una red de fracturas poliédricas cementadas por calcita (estructura tipo panal de abejas) que incluye cantos blandos de lutitas de color verde oscuro. Muchos de los clastos verdes de lutitas están reemplazados por la calcita. Hay láminas de calcita horizontales o inclinadas con estructura de mallas de raíces y rizolitos verticales. En la parte inferior tiene lentejones irregulares de lutitas verdes. Hacia techo las calizas son más micríticas, homogéneas y blancas, desapareciendo los cantos blandos de lutita verde. El techo es ondulado y en relación a él hay nódulos lobulados, alargados y ondulados de sílex verde y blanco con textura brechoide que también afectan al siguiente nivel.

- (2) 50 cm. Calizas micríticas blancas y blandas con estructura columnar, textura brechoide y abundante porosidad que está relacionada con la presencia de pseudomicrokarst y bioturbación de raíces finas. La parte basal incluye los sílex antes descritos y la parte alta incluye nódulos de sílex opalino verde que también continúan en el nivel suprayacente.
- (3) 60 cm. Calizas micríticas blanca con textura brechoide que hacia techo pasan a margas sepiolíticas de color gris más oscuro en la parte superior. Tienen pseudomicrokarst y bioturbación de raíces. Los nódulos de sílex opalino de la parte inferior son verdes e incluyen fragmentos angulosos o subredondeados de sílex verde oscuro. El techo es neto y ondulado.
- (4) 1 m. Calizas micríticas de color beige con niveles lenticulares de lutitas verdes. Tienen gasterópodos (en la caliza y las lutitas) y grandes pseudomorfos de lenticulas de yeso reemplazadas por calcita. El techo es muy irregular.
- (5) 20-40 cm. Lutitas verdes de tacto jabonoso; con gasterópodos y pseudomicrokarst.
- (6) 60 cm. Calizas micríticas de color beige con textura intraclástica, planos inclinados con superficie estriada y microkarstificación.



**Fig. 6.34.** Columna litoestratigráfica de La Cara Norte (muestras ESQ-).

**Fig. 6.33.** Columnas litoestratigráficas de La Cara Este (muestras ESQ-).

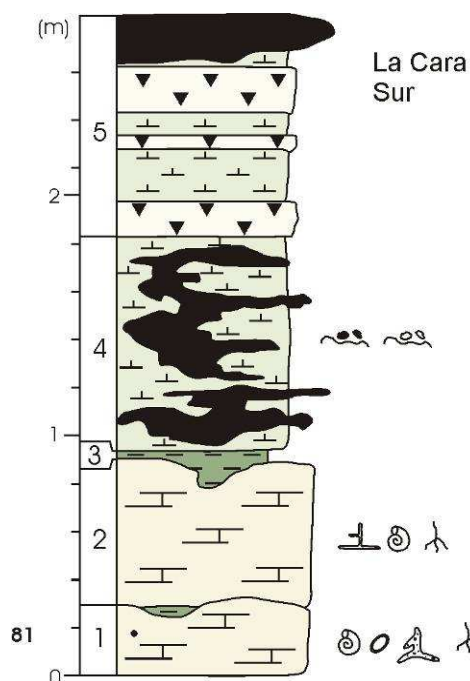
### Columna La Cara Norte

Las coordenadas UTM son: X = 438065, Y = 4441764 (Fig. 6.34).

- (1) 40 cm. Lutitas verdes con textura brechoide y nódulos alargados de calcita micrítica blanca y blanda con textura brechoide.
- (2) 45 cm. Lutitas marrones con textura brechoide y laminación difusa. Los primeros 3-5 cm son marrón oscuro con presencia de materia orgánica. Incluyen nódulos de calcita que pueden formar cuerpos de varios metros de continuidad lateral. Los cuerpos de calizas tienen estructura columnar que podría estar presente también en algunas zonas de las lutitas. La parte alta del tramo incluye nódulos de sílex marrón y blanco con textura brechoide que afecta a las lutitas y a los nódulos de calcita.
- (3) 70 cm. Calizas micríticas blancas con textura brechoide y estructura columnar. En la parte alta incluyen nódulos de sílex marrón oscuro y blanco alargados y ondulados con textura brechoide.

### Columna La Cara Sur

Las coordenadas UTM son: X = 437997, Y = 4441482 (Fig. 6.35).



**Fi. 6.35.** Columna litoestratigráfica de La Cara Sur (muestra ESQ-).

- (1) 30 cm. Calizas micríticas de color beige. Tienen gasterópodos, conchas y opérculos, pseudomicrokarst y bioturbación de raíces. El techo es irregular y el contacto con el nivel superior puede incluir lutitas verdes.
- (2) 50 cm. Calizas micríticas color crema, con planos inclinados con superficie estriada, gasterópodos, pseudomicrokarst, bioturbación de raíces y rasgos de disolución.
- (3) 10-30 cm. Lutitas verdes de tacto jabonoso con cavidades irregulares de relleno calcítico.
- (4) 90 cm. Margas verde o marrón claro con intraclastos blancos angulosos de pequeño tamaño y cantos blandos de lutitas verdes. Incluyen nódulos de sílex marrón oscuro lobulado que también alcanzan los primeros centímetros del nivel suprayacente.
- (5) 90 cm. Alternancia de margas y diatomitas verde y marrón claro bien estratificadas en niveles de 5 a 20 cm. Los últimos 20 cm son un nivel tabular de sílex opalino laminar verde.

#### 6.3.3.2. Plio-cuaternario

Por encima de las secciones estudiadas y en discordancia angular erosiva se han encontrado en algunos puntos (p. ej. techo de la sección AVE Este) conglomerados matriz-soportados con cantos de rocas de la sílice y estratificación cruzada que podrían corresponder a terrazas fluviales plio-cuaternarias. El máximo espesor observado de estos depósitos es de unos 4 m en la parte central de la zona de estudio, aproximadamente a 1 Km al norte del afloramiento de Valdeinfierno (Fig. 6.1).

## 7. PETROLOGÍA Y SEDIMENTOLOGÍA

En las tres zonas de estudio (NE, NW y W) se han identificado una serie de asociaciones de facies. Para cada una de ellas, tras la descripción de facies, se establecen e interpretan las secuencias sedimentarias representativas de los diferentes ambientes sedimentarios. A partir de estas interpretaciones, se reconstruye el modelo sedimentario en el que se encuadran las secuencias de cada zona.

### 7.1. Zona Noreste

#### 7.1.1. Asociación de facies I: Ambiente palustre carbonático con sepiolita

##### 7.1.1.1. Facies

##### Calizas micríticas

Las calizas micríticas forman niveles que suelen alternar con lutitas verdes y rojas. Dentro de esta facies se han establecido varias subfacies: a) niveles tabulares de micritas intraclásticas; b) niveles canaliformes de intramicritas y c) niveles tabulares de micritas fosilíferas.

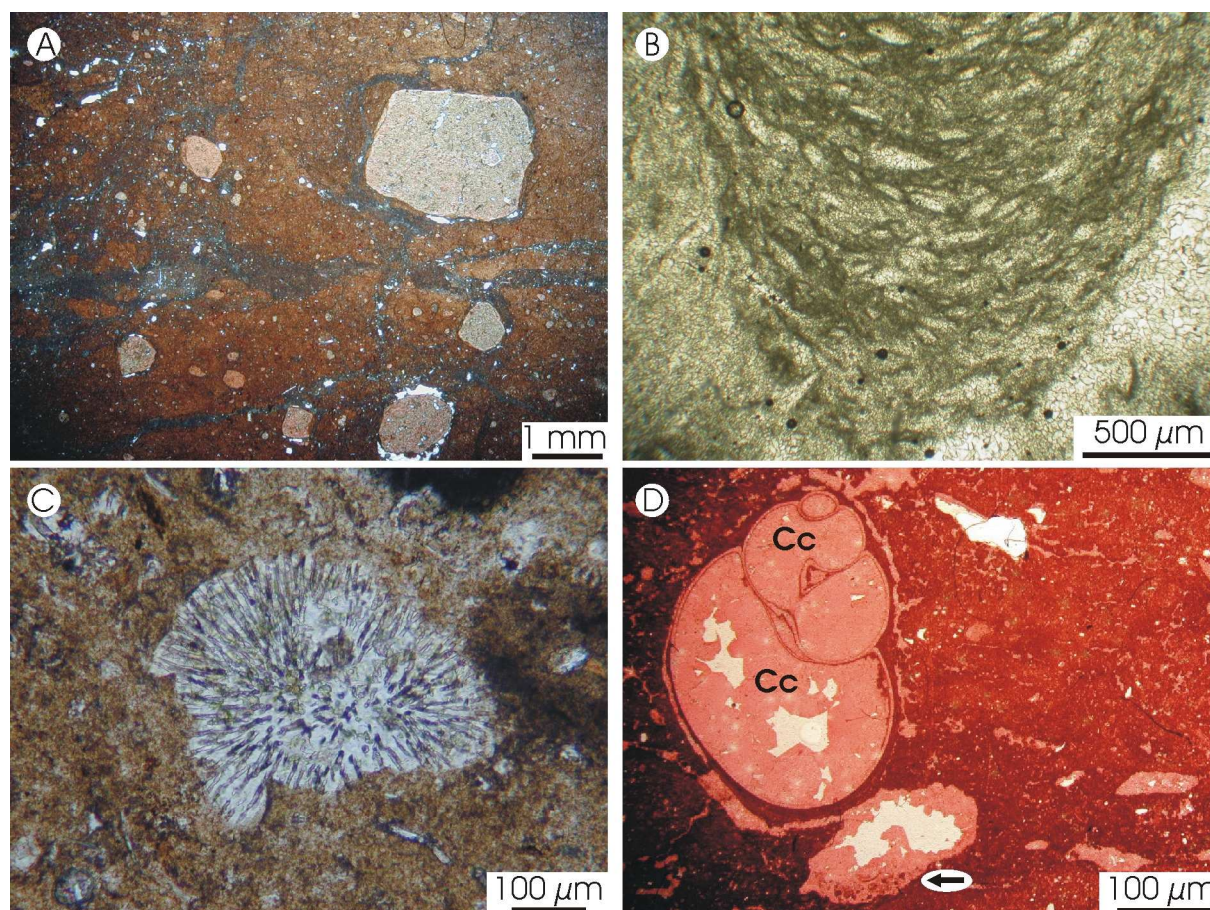
a) Las micritas intraclásticas se encuentran principalmente en las secciones de Brihuega, Palazuelos y Jadraque. Son de color crema y los niveles tienen base y techo planos e irregulares. El espesor de los niveles suele ser de 0.5-1 m, aunque en Brihuega hay niveles de hasta 6.5 m. Algunos niveles tienen estructura nodular. Es frecuente la presencia de pequeñas cantidades de filosilicatos. Dentro de un mismo nivel las calizas micríticas pueden pasar rápidamente a dolomicritas o dedolomías (estas últimas se describen en el capítulo 9). Es frecuente, sobre todo en los niveles más potentes, la presencia de grandes nódulos (métricos o de menor tamaño) de rocas de la sílice.

Las micritas suelen tener textura brechoide o granular e incluir granos micríticos redondeados (peloides) y angulosos (intraclastos) (Fig. 7.1 A). Hay porosidad móldica y pseudomorfos de pequeñas lenticulas de yeso formados por calcita esparítica, que puntualmente son muy abundantes. Sin embargo, en DRX las cantidades de yeso encontradas han sido siempre inferiores al 5%. Los cristales de micrita son heterogéneos, con tamaños de entre 1 y 20  $\mu\text{m}$  y, en general, anhedrales o subhedrales. Los cristales más pequeños pueden formar agregados de varias micras de diámetro.

Estas calizas presentan bioturbaciones de raíces que pueden estar rellenos por material micrítico o permanecer huecas. También hay frecuentes bioturbaciones con relleno en menisco marcado por pseudomorfos o lenticulas de yeso (Fig. 7.1 B) similares a las descritas con más detalle en los yesos bioturbados del ambiente palustre evaporítico.

La porosidad es escasa y suele corresponder a moldes de fragmentos de conchas de gasterópodos. En algunos niveles se han observado filamentos micríticos muy finos de morfología irregular que pueden representar filamentos de cianobacterias. Localmente se han reconocido cristales aciculares de calcita (NFC; Verrecchia y Verrecchia, 1994) fragmentados, con grosores próximos a 1  $\mu\text{m}$  y dispersos en la matriz micrítica.





**Fig. 7.1.** Fotomicrografías de calizas micríticas. **A)** Textura brechoide e intraclastos redondeados ricos en sepiolita. Las fracturas están rellenas de dolomicrita más oscura. Jadraque. Nícoles paralelos. **B):** Bioturbación con relleno en menisco marcado por pseudomorfos de lenticulas de yeso. La caliza micrítica está parcialmente recrystalizada. Brihuega. Nícoles paralelos. **C)** Fragmento de alga verde calcítica (parcialmente silicificada) de las calizas fosilíferas. Jadraque. Nícoles paralelos. **D)** Caliza fosilífera con concha de gasterópodo, grietas de desecación circungranulares, porosidad fenestral con sedimentación interna (flecha) y cementos de calcita (cc). Jadraque. Nícoles paralelos (teñida de rojo alizarín).

b) Los niveles canaliformes de intramicritas (con más del 25% de intraclastos) se han identificado en la parte baja de la columna de Brihuega Este (Fig. 6.12) y parte media de la columna de Jadraque Este (Fig. 6.15). Son cuerpos de pocos metros de ancho y varios decímetros de espesor, con base irregular. Incluyen nódulos redondeados y alargados en la horizontal de rocas de la sílice.

Los intraclastos son heterogéneos, angulosos a redondeados, con variaciones de color, en el tamaño de los microcristales (micrita más o menos densa) y en la presencia de pseudomorfos de lenticulas de yeso. El tamaño de los intraclastos varía de submilimétrico a centimétrico. Los intraclastos grandes suelen estar brechificados. En algún caso los intraclastos muestran deformación plástica. Se han observado pequeñas superficies de erosión dentro de los niveles que separan zonas con distinta textura (cantidad de intraclastos, pseudomorfos lenticulares, etc.). También son frecuentes las grietas de desecación y los procesos de brechificación. En este último caso, la roca brechificada puede ser caliza cristalina con una matriz micrítica entre los clastos.

c) Las micritas fosilíferas forman niveles tabulares que se localizan en la parte inferior de la columna de Jadraque Oeste y superior de Jadraque Este (Fig. 6.15) y Palazuelos (Fig.



6.14). Se trata de micritas intraclásticas con frecuentes bioclastos (Fig. 7.1 C). Además presentan bioturbación de raíces, porosidad fenestral (Fig. 7.1 D) y abundantes grietas de desecación planares y circungranulares. Suelen gradar rápidamente a calizas cristalinas e incluyen nódulos centimétricos de rocas de la sílice.

Entre los bioclastos se han reconocido gasterópodos enteros (Fig. 7.1 D) y fragmentados, secciones de tallos de caráceas, oogonios de caráceas, ostrácodos, quistes de crisofitas y fragmentos de algas verdes calcíticas (tipo rivularia; Fig. 7.1 C).

### *Dolomicritas*

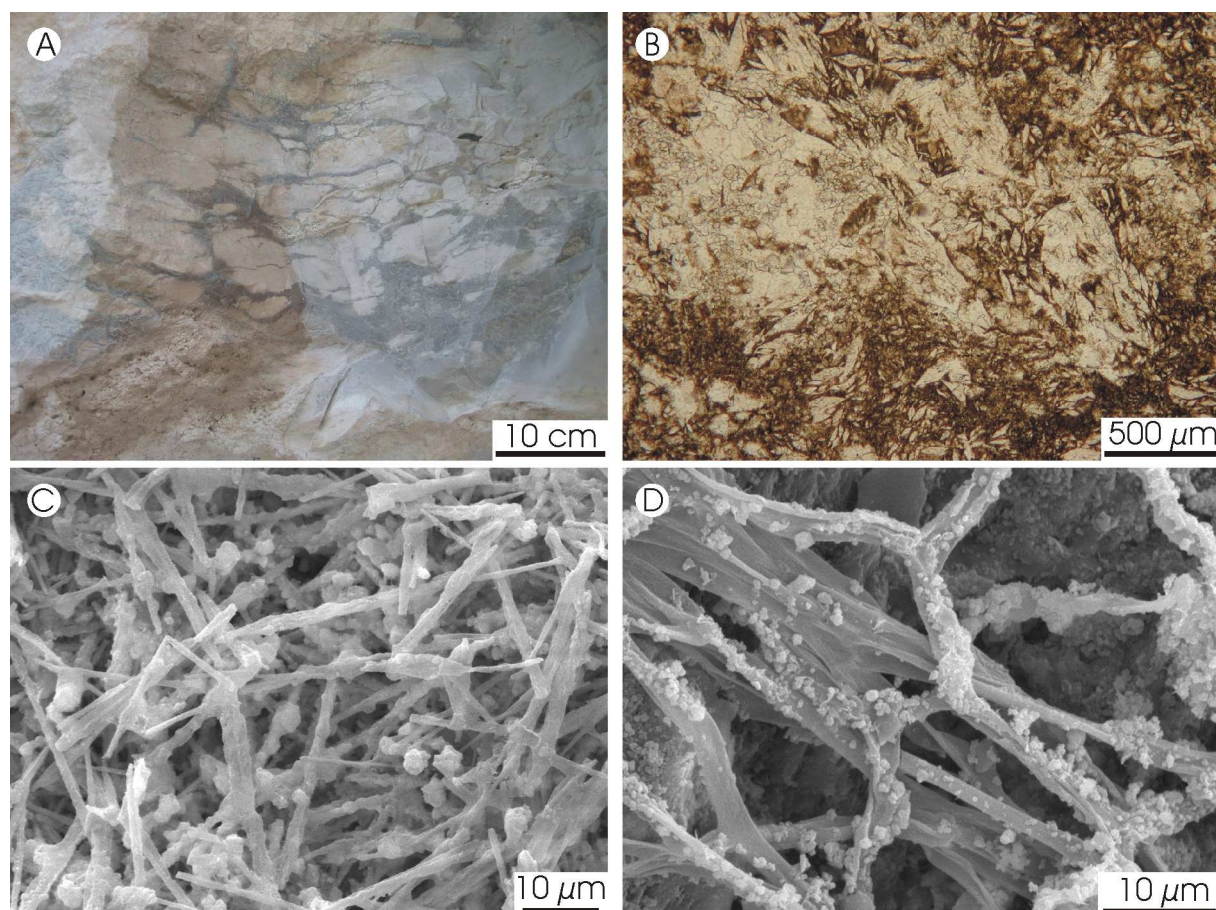
Dentro de esta facies se han diferenciado dos subfacies: a) niveles tabulares de dolomicritas intraclásticas y b) cuerpos canaliformes de intradolomicritas.

a) Las dolomicritas en cuerpos tabulares son abundantes en cuatro de las cinco secciones estudiadas: Jadraque, Palazuelos, Muduex y Brihuega. Tienen color crema y marrón muy claro, se han observado también algunos niveles verdes o sólo con la parte inferior verde. Los cuerpos pueden ser blandos o algo compactos. Forman niveles de espesor decimétrico o próximo al metro y continuidad lateral de decenas de metros. Son masivas y puntualmente muestran estructura nodular. Tienen planos de estratificación netos y bien definidos, a veces irregulares y ligeramente ondulados. Incluyen nódulos de sílice de tamaño centimétrico o decimétrico alargados horizontalmente. Pueden pasar lateralmente a calizas micríticas o dedolomías.

En las dolomicritas también se han reconocido procesos de brechificación, el relleno de las fracturas puede presentar zonas formadas por minerales de la sílice (Fig. 7.2 A). En la parte alta de la columna de Jadraque Este (Fig. 6.15) se observa un nivel de dolomicritas de casi un metro de espesor con estructura columnar. En la parte alta de los niveles de dolomicrita de la columna de Brihuega Oeste (Fig. 6.12) es frecuente encontrar pseudomicrokarst (Freytet y Plaziat, 1982) con desarrollo vertical decimétrico y rellenos de micrita con intraclastos redondeados.

Los filosilicatos incluidos en las dolomicritas de Palazuelos, Jadraque y Muduex (inferiores al 10-15%; si son más abundantes se tratará de dolomicritas sepiolíticas o margas, que veremos más adelante) están compuestos principalmente por sepiolita y cantidades menores de mica/illita, aunque estas últimas pueden llegar a representar hasta tres cuartas partes de los filosilicatos presentes. En la sección de Brihuega hay esmectitas dioctaédricas y más raramente trioctaédricas, llegando al 15% de la roca e incluyendo cantidades menores de illita y sepiolita. Las proporciones de yeso son bajas, inferiores al 5%.

Las dolomicritas tienen en general textura intraclástica y granular con intraclastos y peloides. Están formadas por microcristales euhedrales rómbicos de dolomita de entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . Dentro de un mismo cuerpo sedimentario puede haber zonas con cristales euhedrales menores de 5  $\mu\text{m}$  y otras con agregados subredondeados de cristales rómbicos próximos a las 10  $\mu\text{m}$ . Es posible encontrar zonas con pequeñas cantidades de arcillas fibrosas tapizando los cristales de dolomita.



**Fig. 7.2.** Dolomicritas **A)** Fotografía de campo de las dolomicritas intraclásticas con brechificación y grietas con relleno más oscuro (silicificado). Jadraque **B)** Fotomicrografía de dolomicritas con abundantes pseudomorfos de lenticulas de yeso con diferentes tamaños. Nícoles paralelos. Muduex. **C)** Imagen de MEB de cristales NFC de diversos tamaños con cristales de micrita adheridos y ambos recubiertos por NFC de ~1 µm. Muduex. **D)** Imagen de MEB de posibles micelios de hongos cubiertos por cristales de dolomicrita. Palazuelos.

Rasgos texturales comunes en las dolomicritas son las grietas de desecación planares, circungranulares y en enrejado, la bioturbación de raíces más abundante hacia la parte alta de los niveles, los conductos de bioturbación contorsionados con rellenos en menisco y los moldes de fragmentos de conchas de gasterópodos y ostrácodos.

También se han reconocido pseudomorfos de lenticulas de yeso y más raramente los cristales lenticulares de yeso. Las lenticulas de yeso suelen aparecer aisladas, concentradas en los intraclastos o marcando el relleno en menisco de las bioturbaciones contorsionadas. En la sección de Muduex es donde se ha encontrado una mayor variedad de pseudomorfos de lenticulas de yeso (Fig. 7.2 B). Aquí se han encontrado lenticulas dispuestas en forma de empalizada con micrita entre ellas. Los pseudomorfos pueden estar formados por calcita en mosaico, micrita y dolomicrita. En la sección de Palazuelos hay dolomicritas que incluyen pseudomorfos de grandes lenticulas de yeso aisladas y horizontales (que pueden llegar a los 20 cm de largo) o dispuestas perpendicularmente a la superficie de sedimentación formando estructuras arborescentes de hasta 15 cm de alto, en algunos niveles son abundantes también los pseudomorfos de grandes rosetas de cristales de yeso.

Rellenando la porosidad se han observado cementos de calcita y rellenos geopetales resultado de procesos de sedimentación interna. En MEB se han identificado abundantes

cristales de NFC (Verrecchia y Verrecchia, 1994) de tamaño relativamente grande, de hasta 50  $\mu\text{m}$  de largo y 1  $\mu\text{m}$  de ancho (Fig. 7.2 C), frecuentemente rotos, y otros más pequeños, de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de largo. Puntualmente (en Palazuelos) se han encontrado filamentos orgánicos muy finos de morfología irregular y parcialmente recubiertos por cristales de dolomicrita que pueden corresponder a filamentos de hongos (Fig. 7.2 D) y/o cianobacterias (Jones *et al.*, 2000).

b) Las intradolomicritas canaliformes se localizan en la parte media de la columna de Palazuelos (Fig. 6.14) tienen base irregular y están intercaladas entre las dolomicritas y las dolomicritas con sepiolita. Son de color pardo claro y tienen en general una continuidad lateral inferior a 5 m. Los niveles contienen proporciones muy bajas de filosilicatos (menores al 5%) y frecuentemente están formados por calizas cristalinas.

Tienen características similares a las intramicritas canaliformes descritas anteriormente, como son superficies de erosión interna que separan zonas con distinta fábrica. Presentan: intraclastos micríticos heterogéneos, cantos blandos lutíticos (sepiolíticos), grietas de desecación, bioturbación de raíces finas que pueden generar alta porosidad, bioturbaciones contorsionadas con rellenos en menisco, abundantes pseudomorfos de lenticulas de yeso, ostrácodos y filamentos orgánicos. En ocasiones están brechificadas. En algunos niveles hay pequeños granos de cuarzo detrítico aislados. Son frecuentes los cementos de calcita en las muestras brechificadas y localmente se han observado cementos de estroncianita en el interior de porosidad de fracturas y bioturbación de raíces.

### *Dolomicritas sepiolíticas*

Las dolomicritas con sepiolita se localizan en la sección de Jadraque y en la mitad inferior de la sección de Palazuelos. Son niveles métricos bastante homogéneos de base y techo planos y ligeramente irregulares, con superficies de estratificación internas ligeramente onduladas. Son bastante blandos y tienen color blanco o marrón-grisáceo, algunas veces verde claro. En la sección de Palazuelos son frecuentes los nódulos de sílice métricos de bordes netos. Las dolomicritas con sepiolita pasan lateralmente y en vertical a dolomicrita o caliza cristalina.

La cantidad de filosilicatos, principalmente sepiolita, varía entre el 20 y el 35%. Otros minerales de la arcilla presentes en pequeñas proporciones son esmectitas e illita/mica. También aparecen pequeñas cantidades de granos detríticos de cuarzo tamaño arena media a limo.

Texturalmente corresponden en general a dolomicritas intraclásticas o granulares e intradolomicritas de clastos angulosos o redondeados. La sepiolita puede ser más abundante en los intraclastos que en el resto de la roca (Fig. 7.3 A). Son frecuentes los intraclastos compuestos que incluyen ovoides (Fig. 7.3 B). La situación inversa, con intraclastos dolomíticos en una matriz más rica en sepiolita también es frecuente. En muestras con textura brechoide la sepiolita se puede concentrar en el relleno de las fracturas. En detalle los cristales de dolomicrita aparecen incluidos entre fibras de sepiolita (Fig. 7.3 C).

Otros rasgos frecuentes son las grietas de desecación y pseudomorfos de lenticulas de yeso formados por calcita o dolomita que pueden ser muy abundantes y con tamaños desde

submilimétricas a casi centimétricas. Las lenticulas pueden ser más abundantes en la matriz o en los intraclastos. En algunos puntos se ha encontrado también bioturbación de raíces, que en la sección de Palazuelos son más abundantes en las dolomicritas de la parte superior. A veces se han encontrado estructuras de bioturbación contorsionadas con rellenos en menisco formados de sepiolita y dolomita íntimamente unidas. Se han observado también algunos filamentos micríticos.

### *Carbonatos sepiolíticos marmorizados*

En la parte alta de la sección de Palazuelos hay dos niveles de dolomías sepiolíticas marmorizadas. Situados entre la zona con predominio de dolomicritas inferior y las calizas micríticas superiores. En ellas el moteado verde-marrón es más marcado en la parte superior, donde además los niveles presentan estructura columnar y la mineralogía es más calcítica (superándose el 50% de calcita) y dando lugar a calizas dolomíticas. Junto con los carbonatos se incluyen pequeñas proporciones de sepiolita (en torno al 10%). Se han encontrado además indicios de paligorskita.

### *Margas*

Las margas formadas por dolomita y sepiolita se han encontrado en la columna de Jadraque Este (Fig. 6.15), formando niveles potentes de color crema o marrón claro sólo en la parte inferior (tramo 3) y niveles finos de colores oscuros tanto en la parte inferior (tramo 4) como en la superior (tramo 8). Tienen laminación fina (submilimétrica) que cuando la roca está seca muestra aspecto acartonado. Los niveles claros incluyen nódulos decimétricos de ópalo.

Las margas están formadas principalmente por dolomita en porcentajes que varían entre el 55% y el 65%, y sepiolita en porcentajes comprendidos entre 35-45%. Incluyen pequeñas cantidades de illita/mica.

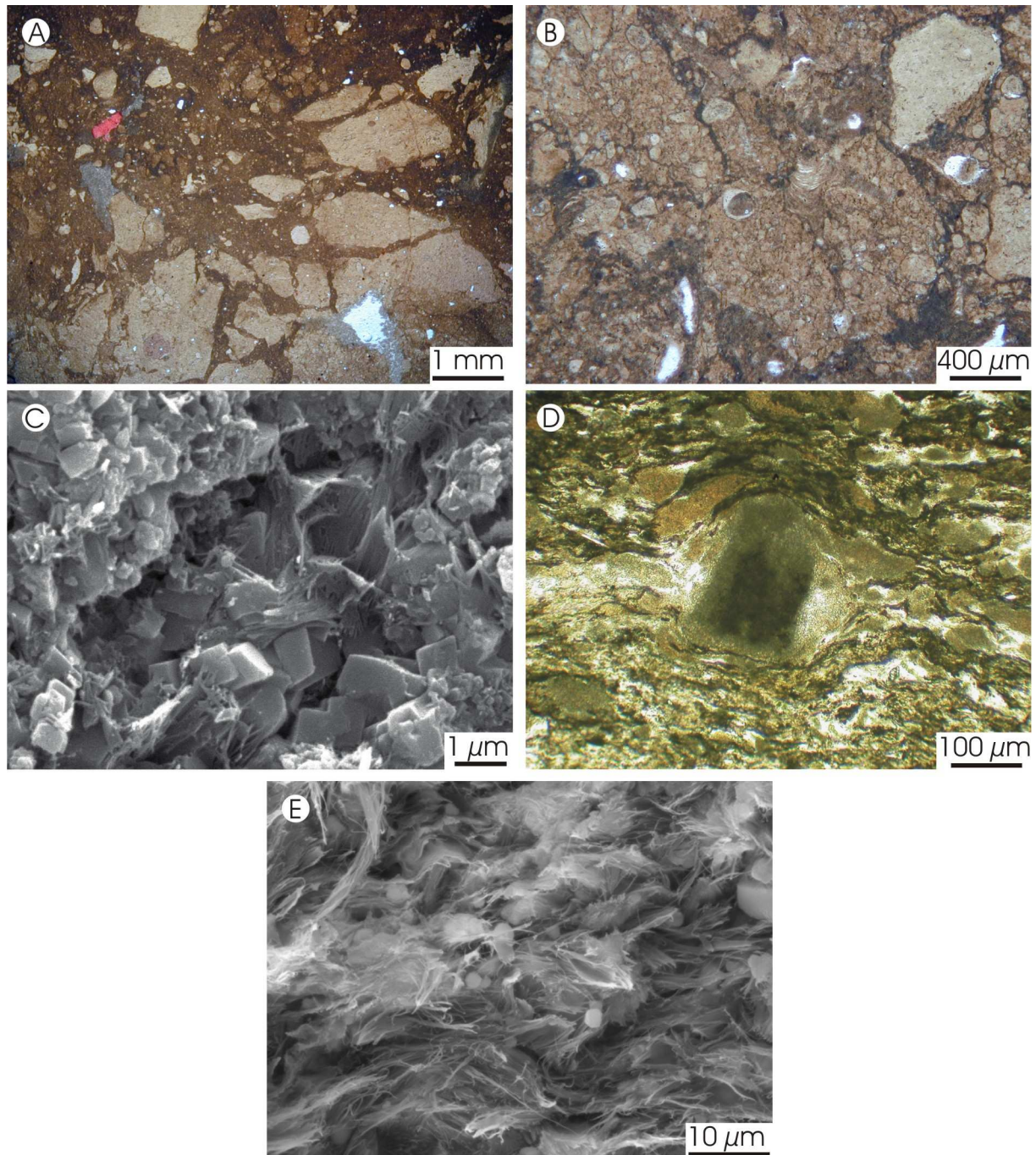
Se ha reconocido bioturbaciones con rellenos en menisco similares a las descritas en otros carbonatos y en los yesos, aunque algo más anchas (de hasta 7 mm) y en las que la estructura en menisco está definida por láminas de sepiolita y dolomicrita.

Mediante MEB se observa que estas margas están formadas por alternancia de láminas dolomicríticas y sepiolíticas, con espesores de una o varias centenas de micras (Fig. 7.3 D). Las láminas dolomicríticas están constituidas por pequeños peloides.

### *Lutitas sepiolíticas*

Las lutitas sepiolíticas se localizan en la parte media de la sección de Palazuelos. Forman niveles de pocos decímetros de espesor de color marrón. Presentan laminación fina (submilimétrica) muy marcada (Fig. 7.3 E), bioturbación de raíces finas y conductos de bioturbación contorsionados rellenos de micrita blanca. La morfología de estas bioturbaciones es similar a las descritas previamente. Sin embargo en ellas no se ha podido observar la estructura en menisco del relleno. Hay grietas de retracción rellenas de cantos blandos de la propia lutita e intraclastos dolomicríticos pequeños. Composicionalmente la sepiolita alcanza el 70% de la roca y la dolomita llega al 20%, mientras que el relleno de las bioturbaciones está formado por calcita en un 95%.





**Fig. 7.3.** **A)** Fotomicrografía de intradolomicrita con intraclastos ricos en sepiolita y matriz más dolomítica. Jadraque. Nícoles paralelos. **B)** Fotomicrografía de intradolomicrita sepiolítica con intraclastos sepiolíticos incluyendo abundantes ovoides. Jadraque. Nícoles paralelos. **C)** Imagen de MEB de cristales de dolomicrita romboidal con alta porosidad intercrystalina y parcialmente recubiertos por fibras de sepiolita. Jadraque. **D)** Fotomicrografía de las margas con dolomita y sepiolita en una zona con abundantes intraclastos de dolomicrita, los más pequeños deformados plásticamente. Palazuelos. Nícoles paralelos. **E)** Fotomicrografía de MEB de las lutitas sepiolíticas laminadas en una zona rica en sepiolita. Se observa cierta laminación y microcristales de dolomicrita incluidos entre las fibras. Jadraque.

### Lutitas esmectíticas

Las lutitas esmectíticas se han encontrado a lo largo de toda la columna de Brihuega Oeste (Fig. 6.12) intercaladas con las calizas y dolomías. Forman niveles de entre 0.5 y 1.5 m de potencia de color generalmente verde. En la parte baja de Brihuega Este y partes alta de Palazuelos (Fig. 6.14) las lutitas forman niveles verdes y marrones de pocos decímetros de

espesor. En la parte baja de Palazuelos hay un tramo lutítico de espesor métrico de colores crema-pardo. Además, en Brihuega Este rellenan fracturas de posible origen kárstico (ver Fig. 6.13).

En las columnas de Brihuega las lutitas se componen principalmente de esmectitas dioctaédricas con bajas proporciones de otros filosilicatos y granos detríticos de cuarzo tamaño limo. Incluyen nódulos y láminas de micrítica y dolomicrita muy blandos. Las laminas carbonáticas tienen laminación fina submilimétrica.

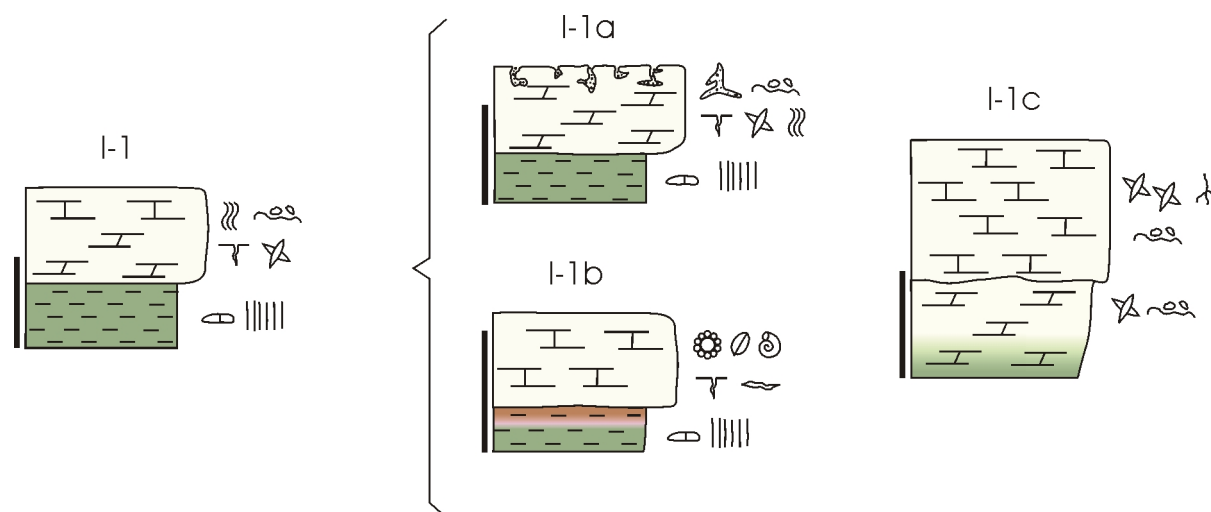
Las lutitas que rellenan las fracturas descritas en la columna de Brihuega Este están formadas por alrededor del 65% de granos detríticos de cuarzo y feldespato; la fracción arcillosa está formada por proporciones similares de esmectitas y sepiolita, y más bajas de illita/mica. Incluyen nódulos de dolomías micríticas compuestas por cristales rómbicos de dolomita de pocas micras con porosidad intracristalina. Junto a los microcristales de dolomita hay fragmentos de cristales grandes de NFC (5  $\mu\text{m}$  de largo y 0.5  $\mu\text{m}$  de ancho) y tapices de arcillas esmectitas y fibrosas (sepiolita o paligorskita).

En la parte inferior de la columna de Palazuelos ((Fig. 6.14, tramo 1) las lutitas están formadas por esmectitas trioctaédricas con menores proporciones de sepiolita, paligorskita e illita/mica, además de un pequeño porcentaje de dolomita y granos de cuarzo. En la parte alta de Palazuelos las lutitas son mayoritariamente esmectitas dioctaédricas e incluyen rizolitos calcícticos de raíces verticales de hasta 2-3 cm de grosor y de mallas horizontales de raíces muy finas.

#### 7.1.1.2. Secuencias sedimentarias

##### Secuencias I-1

La secuencia I-1 está formada por: 1) lutitas esmectíticas; 2) dolomicritas que hacia techo pasan a calizas micríticas (Fig 7.4). Esta secuencia refleja un ambiente de llanura lutítica en la que se desarrollan charcas carbonáticas.



**Fig 7.4.** Secuencia sedimentaria tipo I (ambiente palustre carbonático) en la Zona Noreste y tres variaciones de la secuencia principal. Interpretación en el texto. Escala 1 m.

Las lutitas esmectíticas de composición dominada por esmectitas dioctaédricas tienen un origen detrítico. La presencia de illita/mica y granos de cuarzo son también reflejo del origen detrítico, procedentes de las áreas fuentes. Las lutitas se acumularían en la llanura de inundación muy posiblemente durante episodios de tormenta, durante los periodos más húmedos la entrada de detríticos pudo anegar las áreas palustres. Los tonos verdes de las lutitas indican condiciones reductoras en el sedimento, quizá relacionadas con la presencia de una lámina de agua. Los nódulos de carbonato y rizolitos, como los de la parte alta de la sección de Palazuelos, reflejan el desarrollo de procesos edáficos (paleosuelos) durante periodos de baja sedimentación. La distribución de los nódulos indica un estadio II de madurez, atendiendo a la clasificación de Machette (1985). Las láminas finas de micrita y dolomicrita podrían estar relacionadas también con procesos edáficos o con cuerpos de agua muy pequeños con condiciones similares a las que se describen a continuación.

Los niveles carbonáticos reflejan una baja tasa de sedimentación detrítica y la instalación de cuerpos de agua con precipitación de barro micrítico. La bioturbación de raíces, las grietas de desecación, la textura granular e intraclástica y la brechificación confirman el carácter netamente palustre de las micritas y dolomicritas (Alonso-Zarza, 2003b). En estos sistemas palustres suele haber cierto retrabajamiento de los depósitos y formación de intraclastos después de etapas de desecación. La presencia de fragmentos de gasterópodos indica cuerpos de agua con clara actividad orgánica.

Las características texturales y mineralógicas sugieren que las micritas se formaron *in situ* en el fondo de las charcas. Posiblemente son el resultado de la precipitación inorgánica de barros calcíticos a partir de aguas supersaturadas en calcita y con bajo contenido en magnesio. De forma similar a lo que ocurre en lagos actuales (Müller, 1971, Alonso-Zarza, 2003a). La precipitación también podrían estar inducida por “blooms” de algas o deberse a la concentración evaporítica de las aguas (Wet *et al.*, 2002).

Las dolomicritas conservan los rasgos sedimentarios primarios, por lo que posiblemente se formaron por procesos de dolomitización temprana del barro micrítico inicial en los momentos de aumento de la relación Mg/Ca en el agua intersticial. Dolomías de textura micrítica se han descrito frecuentemente en la Cuenca de Madrid (p. ej. Calvo *et al.*, 1995a) y se ha sugerido que la dolomicrita se forma en los periodos de mayor concentración de magnesio en el agua, posiblemente debido a evaporación.

Las lenticulas de yeso incluidas en los carbonatos se debieron formar durante la exposición subaérea del sedimento. Este proceso es frecuente en las cuencas terciarias de la península ibérica (Armenteros *et al.*, 1995; Cañaveras *et al.*, 1995) en ambiente de playa o llanura fangosa seca, desarrolladas en clima árido o semiárido (una interpretación más detallada de proceso se verá en el capítulo 9). Cuando los intraclastos incluyen más lenticulas de yeso que la matriz reflejan una formación muy temprana de los cristales de yeso y el retrabajamiento posterior de los carbonatos en condiciones menos salinas. Los grandes cristales de yeso de Palazuelos con estructura arborescente son indicativos de crecimiento no confinado y debieron haberse formado bajo lámina de agua durante episodios de mayor concentración de sales posiblemente debido a evaporación.

Las bioturbaciones contorsionadas con rellenos en menisco pueden corresponder a la actividad de larvas de quironómidos, ya que son similares a las incluidas en los yesos bioturbados (ver ambiente palustre evaporítico) y que frecuentemente se han descritos en facies evaporíticas (Anadón *et al.*, 1997; Rodríguez-Aranda y Calvo, 1998; Ortí y Rosell, 2000) y carbonáticas (Armenteros *et al.*, 1995). Las de las lutitas sepiolíticas tienen un grosor ligeramente mayor al de los conductos descritos en los carbonatos.

Esta secuencia indica la instalación inicial de una llanura lutítica con entrada de material detrítico y desarrollo de suelos poco maduros. Posteriormente se desarrollan cuerpos de agua dulce muy someros con formación de micrita y desecaciones periódicas en un entorno árido-semiárido. La secuencia termina con la entrada de material detrítico y el comienzo de una nueva etapa de sedimentación. Estos sistemas palustres ocuparon gran parte de la Zona Noreste de la Cuenca de Madrid durante el Mioceno (Alonso-Zarza *et al.*, 1992a). Las dolomicritas reflejan condiciones relativamente más concentradas en magnesio que corresponderían a las zonas marginales del sistema palustre o a cuerpos de agua relativamente más pequeños y aislados. Las calizas micríticas reflejan periodos de menor concentración de las aguas lacustres, posiblemente durante una fase posterior de mayor expansión del sistema palustre o en zonas con aportes más frecuentes de agua dulce. Cuando la sedimentación en estas charcas es muy prolongada se da lugar a los niveles micríticos más potentes.

Esta secuencia sedimentaria puede presentar pequeñas variaciones:

**Secuencia I-1a** (Fig 7.4): En ocasiones el nivel carbonático de la secuencia puede presentar desarrollo de pseudomicrokarst, lo que indica periodos alternantes de desecación y colonización vegetal bien contrastados (Freytet y Plaziat, 1982) antes del siguiente periodo de sedimentación detrítica.

**Secuencia I-1b** (Fig 7.4): En algunos casos los niveles lutíticos tienen variaciones de color, entre verde y marrón, debido a condiciones reductoras y oxidantes, estas últimas vinculadas posiblemente a periodos de exposición subaérea. Las calizas palustres pueden desarrollar gran cantidad de organismos, reflejando cuerpos de agua dulce algo más profundos de las zonas de lago abierto (Alonso-Zarza *et al.*, 1992b), lo que correspondería a periodos más húmedos o a zonas con mayores aportes de agua desde los bordes de la cuenca (Alonso-Zarza *et al.*, 1990a; Alonso-Zarza *et al.*, 1993).

**Secuencia I-1c** (Fig 7.4): Se han identificado algunas secuencias sin términos lutíticos, con dolomicritas en la parte inferior y micritas en la superior, indicativas de una evolución de las aguas a condiciones más diluidas. Sin embargo las secuencias se caracterizan por una alta proporción de pseudomorfo de yeso, indicando una mayor concentración evaporítica de los fluidos.

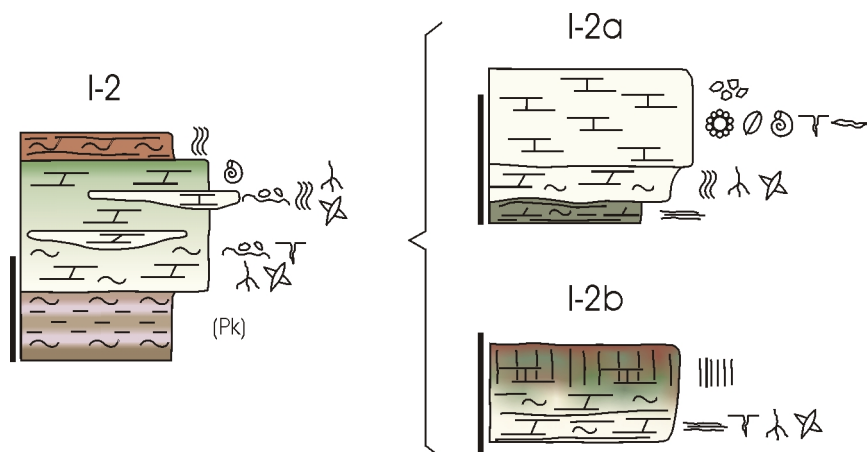
Las zonas donde el yeso intersticial incluido en dolomicritas es más abundante pueden corresponder a los lugares donde se produjo la exposición subaérea de charcas que tenían aguas más concentradas. Sería en las etapas finales de la desecación de estas charcas donde se formarían los yesos en empalizada en la interfase agua-sedimento. En la parte alta de la secuencia las grietas de desecación y los grandes cristales de yeso reflejan condiciones de exposición subaérea con intensa evaporación y concentración de los fluidos intersticiales. La



secuencia podría corresponder a una llanura lutítica seca (Hardie *et al.*, 1978; Southgate *et al.*, 1989) en un contexto de llanura carbonática de margen lacustre (Ryder *et al.*, 1976).

### Secuencias I-2

La secuencia I-2 está compuesta de base a techo por: 1) lutitas con esmectitas trioctaédricas y pequeñas cantidades de sepiolita y paligorskita; 2) dolomicritas sepiolíticas en la parte inferior, que hacia arriba pasan a dolomicritas, en ellas se incluyen 3) niveles canaliformes de intramicritas e intradolomicritas; la secuencia termina con 4) lutitas sepiolíticas laminadas (Fig. 7.5).



**Fig 7.5.** Secuencias sedimentarias I-2 del ambiente palustre carbonático con sepiolita en la Zona Noreste. Interpretación en el texto. Escala 1 m. (Pk) = paligorskita escasa.

Las lutitas de esmectitas trioctaédricas (con sepiolita y paligorskita) se consideran de origen autigénico formadas por transformación de aportes detríticos finos (Pozo y Casas, 1999). La sepiolita y la paligorskita asociadas a las esmectitas pudieron formarse por precipitación directa en el fondo de las charcas o por transformación de arcillas. La precipitación de paligorskita se produciría a partir de soluciones más evaporadas (con más concentración de iones) que las relacionadas con la precipitación de sepiolita (Hillier, 1995) —en la Zona Oeste se hace una interpretación más detallada de la precipitación directa de sepiolita en la secuencia V-1—. La autogénesis de arcillas se verá en el capítulo 9.

Las dolomicritas con sepiolita presentan rasgos de desecación y brechificación que hacen pensar que el depósito del carbonato micrítico y la sepiolita se produjo mediante precipitación directa dentro de un cuerpo de agua con una elevada concentración de magnesio (Mees, 2001). Esta interpretación se apoya en la presencia cercana de niveles de dolomicrita y de sepiolita considerados también como de precipitación directa. Muy probablemente la precipitación inicial de carbonato micrítico calcítico contribuyó a aumentar la relación Mg/Ca (Calvo *et al.*, 1986), favoreciendo la precipitación directa de sepiolita. Una vez consumida parte de la sílice, se pudo producir la dolomitización muy temprana de los carbonatos.

Los canales de intramicritas e intradolomicritas incluidos en dolomicritas se abastecen casi exclusivamente de componentes lacustres, transportando intraclastos, peloides, gasterópodos, etc. Tras dejar de funcionar como canales pasan a ser cuerpos de agua tranquila en los que se desarrollan bioturbaciones de insectos de ambiente lacustre. Las grietas de desecación, las huellas de raíces y los rizolitos indican una exposición subaérea posterior.

Canales semejantes, aunque de mayor entidad son también frecuentes en otras cuencas terciarias, como en la Fosa de Teruel (Alonso-Zarza y Calvo, 2000). El proceso de dolomitización de las intramicritas canaliformes se da una vez que el canal deja de funcionar y se convierte en un cuerpo de agua aislado (ver secuencia I).

Las sepiolitas laminadas se consideran producto de la precipitación a partir de aguas relativamente diluidas, pero en condiciones alcalinas, con alta concentración de sílice y magnesio (Calvo *et al.*, 1986; Zaaboub *et al.*, 2005) y escasez de aportes terrígenos que incorporen aluminio al medio (Hillier, 1995), posiblemente en clima árido o semiárido (Zaaboub *et al.*, 2005). La laminación observada apoyaría este origen primario de la sepiolita, sin embargo no es posible descartar que la sepiolita se formase por transformación de sedimentos detríticos (Jones y Galan, 1988).

La precipitación de sepiolita primaria pudo producirse en charcas aisladas del sistema lacustre principal (Calvo *et al.*, 1986) y donde la tasa de evaporación sería relativamente alta en relación a los aportes de agua dulce (superficial o freática). Las bioturbaciones contorsionadas con relleno micrítico presentes en la sepiolita se han interpretado como conductos de larvas de quironómidos en función de sus similitudes morfológicas con las interpretadas en carbonatos y yesos.

En conjunto, la evolución vertical descrita en esta secuencia representa la retrogradación (con presencia de facies sucesivamente más distales) de un ambiente palustre, posiblemente vinculado a la expansión del sistema lacustre más amplio instalado en las partes más distales de la cuenca. La primera parte de la secuencia representa una llanura lutítica que bordea el sistema palustre y en la que lutitas detríticas son transformadas en condiciones alcalinas (con presencia de magnesio). El sistema palustre carbonático al que dan paso las lutitas está surcado por canales que aportan el agua al lago. Hacia techo del tramo carbonático la química del sistema palustre evoluciona a una mayor concentración de sílice, terminado la secuencia con precipitación química de sepiolita en cuerpos de agua relativamente aislados y con alta concentración de sílice.

La secuencia tipo I-2 muestra ligeras variaciones:

**Secuencia I-2a** (Fig. 7.5): Representa una evolución desde cuerpos de agua con formación de margas de dolomita y sepiolita a charcas o lagos someros con formación de micritas fosilíferas. Los colores oscuros de las margas pueden relacionarse con la presencia de materia orgánica acumulada en estas charcas relativamente aisladas. Las calizas micríticas fosilíferas indican condiciones de agua dulce con alta productividad orgánica, que podría reflejar un aumento de los aportes de agua desde los bordes de la cuenca o una disminución de la tasa de evaporación-evapotranspiración.

**Secuencia I-2b** (Fig. 7.5): Está formada por calizas y calizas marmorizadas. Una bajada del freático relativamente prolongada favorecería la colonización vegetal y el desarrollo de calcretas columnares inmaduras indicativas del desarrollo de paleosuelos (condiciones subaéreas) en el ambiente palustre. La formación de las estructuras columnares estaría inducida por la precipitación de calcita en torno a raíces subverticales (Alonso-Zarza, 2003b). Variaciones sucesivas del freático originarían la marmorización del sedimento (Alonso-Zarza, 2003a). Una explicación precisa de este proceso la dan Freytet y Verrecchia

(2002): “cuando el contenido en hierro de sedimentos es  $> 2\%$  y si se dan fluctuaciones del nivel freático, el hierro ferroso se mueve fácilmente y se fija como hierro férrico. El resultado es un sedimento con moteado rosa, púrpura, rojo y amarillo en el área de acumulación del hierro férrico, y verde o blanco en el área empobrecida en hierro. Manganeso y calcio pueden migrar también con el hierro, resultando en una fábrica compleja de moteado y nódulos férricos”.

### 7.1.2. Asociación de facies II: Ambiente palustre evaporítico

#### 7.1.2.1. Facies

##### Yesos bioturbados

Esta facies se encuentra bien representada en la sección de Los Yesares. Se trata fundamentalmente de yesos lenticulares de color crema que presentan planos de estratificación irregulares y bien definidos. Se estructuran en niveles de potencia métrica a decimétrica. Intercalan algunos niveles de margas, calizas y dolomías micríticas con abundantes cristales lenticulares de yeso. Hay algunos niveles finos algo más endurecidos. Un rasgo muy característico de esta facies es la presencia de abundantes conductos de bioturbación. Se trata de conductos subverticales, muy contorsionados, de hasta 5 cm de longitud y 3 a 5 mm de diámetro (ver Fig. 9.11 A) y relleno en menisco (análogos a los descritos en las micritas y dolomicritas). Las marcas de raíces son escasas.

En lámina delgada se observa que se trata de yesos compuestos por lenticulas que pueden presentar tamaños homogéneos (en torno a 0.5 mm) o variables (submilimétricos a varios milímetros). Es frecuente la presencia de pequeños cristales irregulares de anhidrita incluidos en las lenticulas. El relleno meniscado de las bioturbaciones está marcado por lenticulas de yeso (ver Fig. 7.1 B) y suele presentar una alineación de lenticulas paralelas a la pared exterior, posiblemente reflejando procesos de compactación con mucus (Rodríguez-Aranda y Calvo, 1998).

Generalmente las lenticulas se encuentran en contacto entre si, sin apenas dejar espacios intercristalinos. A veces están incluidas en una matriz micrítica. También se ha observado la presencia de pequeñas cantidades de arcillas entre las lenticulas de yeso, pero en baja proporción, por lo que no ha sido posible su identificación. Sin embargo otros autores han reconocido en estas facies la presencia de esmectitas e illita (Alonso-Zarza, 1989).

##### Micritas y dolomicritas yesíferas

Las micritas y dolomicritas yesíferas se intercalan en el tramo de yesos bioturbados de la sección de Los Yesares. Forman niveles grisáceos y tabulares de varios decímetros de espesor (ver Fig. 6.11). Los niveles pueden pasar lateralmente a calizas cristalinas y frecuentemente incluyen nódulos silíceos de formas irregulares y bordes netos o difusos.

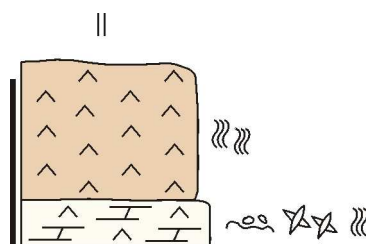
Se trata de calizas micríticas y dolomicritas similares a las descritas anteriormente con textura granular o con algunos intraclastos, grietas de desecación e indicios de filosilicatos. Las calizas incluyen gran cantidad de cristales lenticulares de yeso, así como pseudomorfos lenticulares de calcita. Los cristales de yeso y los pseudomorfos pueden llegar a formar más del 50% de la roca. La longitud de las lenticulas es, en general, de unos pocos cientos de

micras. Otro rasgo importante es la presencia frecuente de bioturbaciones con rellenos en menisco similares a las ya descritas. En el interior de las lentículas de yeso puede haber pequeños cristales de anhidrita (de varias decenas de micras).

### 7.1.2.2. Secuencia sedimentaria

#### Secuencia II

En el contexto de ambiente lacustre evaporítico se ha establecido una secuencia tipo formada de base a techo por: 1) micritas yesíferas y 2) yesos bioturbados (Fig 7.6).



**Fig 7.6.** Secuencia sedimentaria tipo II del ambiente palustre-lacustre evaporítico en la Zona Noreste. Interpretación en el texto. Escala 1 m.

Las micritas representan condiciones similares a las establecidas en la secuencia I de ambiente palustre carbonático, pero caracterizadas por un intenso desarrollo de lentículas de yeso en el interior del sedimento en condiciones vadosas de llanura fangosa seca (Southgate *et al.*, 1989).

Los niveles de carbonato vinculados a los sistemas lacustres evaporíticos de las secciones de Yesares corresponden a episodios en los que las aguas lacustres tenían menor concentración relativa de sulfatos, probablemente por conexión con cuerpos de agua algo más diluidos o aportes con pocos iones de sulfato en disolución.

Los yesos bioturbados conservan su textura y mineralogía iniciales por lo que pueden ser considerados como depósitos primarios esencialmente. Facies similares de yesos microlentitulares y bioturbados son muy frecuentes en las cuencas terciarias continentales de la Península Ibérica (Rodríguez-Aranda y Calvo, 1998; Playá *et al.*, 2000). En general, todos los autores coinciden en que se depositaron en zonas lacustres marginales de escasa profundidad que pudieron sufrir frecuentes desecaciones y modificaciones subaéreas importantes. Corresponden a un lago salino efímero poco profundo según la clasificación de Hardie *et al.* (1978). La presencia de anhidrita es habitual junto con yesos en zonas de alta evaporación.

Los sulfatos necesarios para la formación de los yesos pudo estar favorecida por aportes desde áreas fuente evaporíticas del Paleógeno y quizá también del Mioceno inferior de la sierra de Altomira (Calvo *et al.*, 1989a y b) o de la Cordillera Ibérica, como podrían ser, por ejemplo, las facies *Keuper* del Triásico superior.

La ordenación, tamaño y microfábrica de las bioturbaciones (con rellenos en menisco marcado por las lentículas de yeso) indica que corresponden a la actividad de larvas de quironómidos (Anadón *et al.*, 1997; Rodríguez-Aranda y Calvo, 1998; Ortí y Rosell, 2000).

Las larvas de quironómidos reflejan cuerpos de agua de salinidad moderada (de hasta 170 g/l), pero de baja clorinidad (Rodríguez-Aranda y Calvo, 1998).

Esta secuencia refleja condiciones palustres carbonáticas, con exposición posterior de los sedimentos en una llanura fangosa con alta evaporación (*saline mudflat*; Hardie *et al.*, 1978; Southgate *et al.*, 1989). La llanura fangosa quedaría posteriormente inundada por un lago salino somero (*salt pan*; Hardie *et al.*, 1978). El lago salino correspondería a zonas restringidas relativamente pequeñas con condiciones evaporíticas.

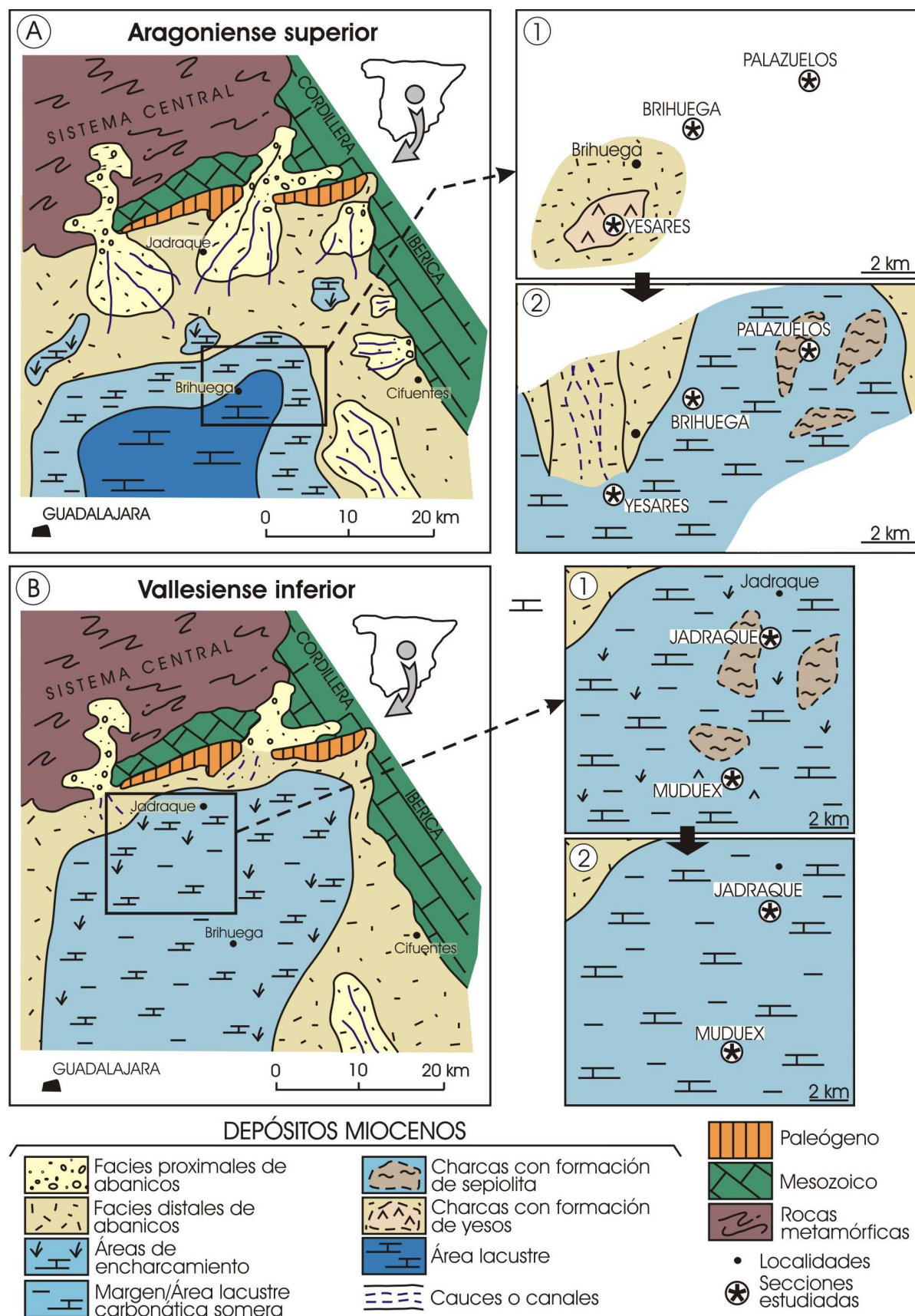
### 7.1.3. Modelo sedimentario

Las secciones estudiadas en la Zona NE representan un entorno palustre carbonático vinculado al margen de un sistema lacustre somero que ocupa zonas más distales de la cuenca (Fig. 7.7). En este entorno la presencia de sepiolita y esmectitas varía en función de la posición paleogeográfica y también durante la evolución sedimentaria de la cuenca. Estas variaciones en el sistema deposicional se enmarcan en un clima semiárido cálido con estaciones contrastadas durante el Mioceno inferior y medio (Alonso-Zarza *et al.*, 1993).

La sección de Los Yesares representa el desarrollo de condiciones palustres evaporíticas durante una etapa previa del entorno sedimentario: la unidad detrítica I de la Unidad Intermedia (ver capítulo 6). Los yesos bioturbados constituyen las formaciones evaporíticas miocenas más septentrionales de la Cuenca de Madrid (Alonso-Zarza *et al.*, 1993; Alonso-Zarza *et al.*, 1992a). Su ubicación se puede explicar teniendo en cuenta que pudieron existir aportes de sulfatos desde los bordes de la cuenca (ya expuesto anteriormente) y que se sitúan en lo que pudo ser una zona de “sombra” de dos sistemas aluviales importantes, el del Tajo y el del Tajuña (Alonso-Zarza *et al.*, 1992b).

Las secciones de Brihuega y Palazuelos (unidad mixta I) registran de base a techo una subida general del nivel del lago (Fig. 7.7 A), pasando de condiciones con cantidades de Mg significativamente altas y aguas relativamente alcalinas a condiciones de agua dulce y desarrollo de suelos algo más maduros (sobre todo en la sección de Palazuelos). Los carbonatos se desarrollan en etapas de escaso aporte detrítico y reflejan variaciones en la concentración de magnesio, quizá debido a periodos más o menos húmedos o a la conexión-desconexión con cuerpos de agua de mayor tamaño y más diluidos instalados en partes más distales (Alonso-Zarza, 1989; Alonso-Zarza *et al.*, 1990a). Mientras que en Brihuega los aportes de sedimentos detríticos finos compuestos por esmectitas dioctaédricas son relativamente frecuentes, en la sección de Palazuelos los detríticos son escasos y posiblemente sufrieron transformaciones postsedimentarias que dieron lugar a las esmectitas trioctaédricas descritas. Palazuelos representa pues un área relativamente más aislada de los aportes detríticos que Brihuega; con canales que transportan agua en los momentos más húmedos; con periodos de exposición más frecuentes/prolongados y con precipitación de sepiolita en charcas alcalinas aisladas.

Las secciones de Jadraque y Muduex (representativas de la parte alta de la unidad mixta II y de la unidad carbonática superior) corresponden al margen del sistema lacustre durante el periodo de máxima extensión (Fig. 7.7 B). Concretamente representan un ambiente palustre carbonático-magnésico que registra una evolución temporal hacia condiciones con:



**Fig. 7.7.** Esquema paleogeográfico de la Zona NE. **A)** Aragoniense superior, con presencia de un sistema lacustre relativamente pequeño en las partes más distales. El recuadro detalla la configuración durante la sedimentación de: 1) unidad detrítica I y 2) unidad mixta I. **B)** Vallesiense inferior, el sistema lacustre presenta su máxima extensión. El recuadro detalla la configuración durante: 1) unidad mixta II y 2) unidad carbonática superior.

a) menor presencia de magnesio en las aguas, marcada por una disminución de dolomicritas y facies con sepiolita y por el aumento de calizas micríticas y b) aumento de los periodos de exposición subaérea, representados por los rasgos edáficos. Sin embargo en la sección de Muduex la sepiolita es relativamente menos abundante que en Jadraque y las condiciones evaporíticas son más intensas, como reflejan cristales de yeso formados por precipitación en el cuerpo de agua. Estas diferencias podrían ser consecuencia de que en Jadraque hubiera mayores aportes de agua desde el sistema fluvial de Jadraque-Santiuste (Alonso-Zarza, 1989; Alonso-Zarza et al., 1990a), que favorecen a su vez la mayor presencia de cuerpos de agua aislados con precipitación de sepiolita. El canal incluido en la parte media de la sección de Jadraque puede representar el periodo de mayor aporte de agua al sistema palustre que origina su expansión y una mayor dilución de las aguas.

## 7.2. Zona Noroeste

### 7.2.1. Asociación de facies III: Ambiente lacustre somero

#### 7.2.1.1. Facies

##### Lutitas laminadas

El rasgo definitorio de estas lutitas es la presencia de una fina laminación submilimétrica horizontal. Son relativamente escasas en relación a otras lutitas reconocidas en el área de estudio. Pueden ser de color verde oscuro, marrón intenso o negras. Las verdes son más abundantes en la parte basal de las columnas estudiadas (principalmente en Casa Montero y cruce M50-R3; Figs. 6.17 y 6.18 respectivamente), cerca del contacto con la Unidad Inferior, donde forman niveles de hasta 2 m con frecuentes intercalaciones limosas. En las partes altas de las columnas son menos abundantes y de menor espesor (inferior a 0,5 m). Las lutitas marrones son más frecuentes en posiciones estratigráficamente más altas (parte alta de las columnas de Casa Montero y cruce M50-R3) e incluyen bioturbación de raíces. En esta facies se suelen incluir nódulos silíceos; más frecuentemente en las lutitas marrones. Además las lutitas presentan zonas ligeramente endurecidas por silicificación.

Composicionalmente están formadas por esmectitas e illita. Esta última es más abundante en las intercalaciones limosas. En la parte basal de las columnas, esmectitas e illita tienen proporciones similares, más hacia el techo de las columnas las esmectitas son predominantes. En relación al tipo de esmectitas se ha apreciado que en las lutitas verdes suelen ser más abundantes las esmectitas trioctaédricas —con reflexión (060) próxima a 1,52 Å— posiblemente tipo saponita e interstratificados kerolita-estevensita (Calvo *et al.*, 1999a, Cuevas *et al.*, 2003), siendo minoritarias las esmectitas dioctaédricas —con reflexión (060) próxima a 1,50 Å—. En las lutitas marrones son dominantes las esmectitas trioctaédricas y sólo se han encontrado cantidades muy bajas de dioctaédricas. Además de los nódulos silíceos ya mencionados, es frecuente la presencia de sílice (cuarzo y ópalo) dispersa en las lutitas.

Las lutitas “negras” son en realidad de color marrón o verde con tonos muy oscuros. Pueden tener aspecto acartonado. Tienen un espesor máximo de pocos decímetros y una continuidad lateral de decenas de metros o mayor. Mineralógicamente se trata también de esmectitas trioctaédricas con muy bajas cantidades de dioctaédricas. Se ha calculado la cantidad de carbono orgánico en las lutitas negras a partir de la pérdida de peso tras

calcinación a 550° C durante 4 h (Ball, 1964; Oliver *et al.*, 2001) obteniéndose en torno al 6% de carbono orgánico en peso.

En relación a estos niveles oscuros se han encontrado abundantes restos vegetales parcialmente descompuestos y huesos de micromamíferos, así como icnitas y restos de macrovertebrados. Los restos óseos de micromamíferos presentan deformación plástica y fracturación frágil (López-Guerrero *et al.*, 2007.). Al estar las muestras endurecidas por silicificación no fue posible realizar estudios de polen y microvertebrados.

### *Lutitas masivas*

Las lutitas masivas pueden tener color verde o marrón-rojizo intenso. Forman niveles con espesores desde varios decímetros hasta 1,5 m en la parte media de las columnas estudiadas. Los niveles menos potentes pueden presentar tonos más claros, llegando a ser de color blanco o crema.

Es frecuente la bioturbación de raíces generando porosidad, moldes internos y en ocasiones rizolitos. Algunos niveles potentes de color verde oscuro tienen abundantes marcas de raíces subverticales bastante homogéneas de diámetro milimétrico. Otros niveles (p. ej. nivel 31 de la columna del cruce M50-R3, Fig. 6.18) presentan textura brechoide y abundante porosidad de pelos de raíces, mallas de raíces poco desarrolladas y raíces subverticales (Fig 7.8 A).

Estas lutitas pueden incluir niveles finos de conglomerados matrizsoportados de cantos lutíticos angulosos o redondeados y matriz lutítica. En ocasiones se reconocen *slikensides* y grietas de desecación.

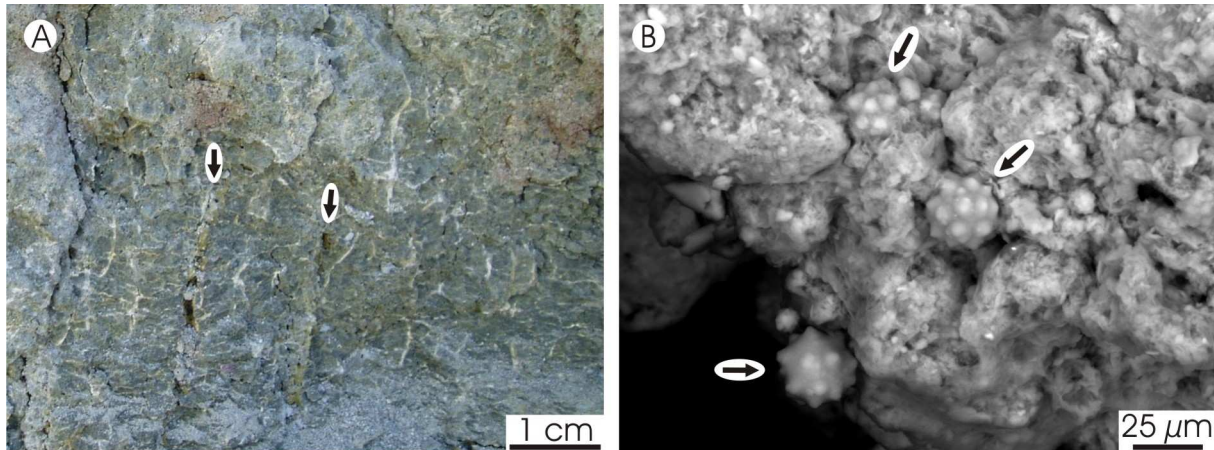
Mineralógicamente se trata de esmectitas trioctaédricas y dioctaédricas. Las esmectitas dioctaédricas son las más abundantes en zonas relativamente más próximas al área fuente (columnas de la Urbanización Los Berrocales y M40; Figs. 6.20 y 6.23 respectivamente), mientras que las esmectitas trioctaédricas predominan en zonas más distales (en la sección de Casa Montero y sobre todo en la del cruce M50-R3; Figs. 6.17 y 6.18 respectivamente). Junto con las esmectitas se encuentran bajas cantidades de illita; cuarzo y feldespato suelen estar en proporciones inferiores al 5-10%. Las esmectitas dioctaédricas son algo más abundantes en las lutitas verdes, pudiendo estar ausentes en las marrones. La cristalinidad de estas arcillas suele ser baja en general. El nivel con abundantes pelos de raíces contiene un 5-10% de paligorskita.

Los estudios de DRX muestran también que en ciertos casos existen cantidades importantes de un mineral amorfo, reflejado por una elevación del fondo centrada a 3.3 Å, que se ha interpretado como alofana. En ocasiones se han encontrado zeolitas, que en algún punto son muy abundantes (techo del nivel 18 de la columna M50-R3, Fig. 6.18), más raramente se han identificado cantidades muy bajas de caolinita e interestratificados de clorita-esmectita (o clorita-vermiculita).

Se ha visto que algunos niveles de esmectitas pueden incluir agregados de arcillas de tamaño arena fina-gruesa, esta textura en agregados es similar a la que se describe con más detalle en las lutitas en agregados del ambiente de margen lacustre (asociación de facies IV).



En ellas se han encontrado abundantes fitolitos de morfología esférica con numerosas espinas bien definidas (Fig. 7.8 B) que corresponderían a *Globulolithum sphaeroechinulathum* (Zucol y Brea, 2005). También se han observado en las paredes de algunos poros cristales prismáticos de zeolitas dispuestos perpendicularmente a la superficie del poro.



**Fig. 7.8. A):** Fotografía de lutitas masivas verdes con bioturbación de raíces, se distinguen rizolitos de mallas de raíces poco desarrolladas y otros más gruesos sin ramificaciones (flechas). Cruce M50-R3. **B):** Fotomicrografía de MEB de fitolitos *Globulolithum sphaeroechinulathum*. Cruce M50-R3.

### Bancos tabulares de calizas

Las calizas tabulares se encuentran intercaladas en las lutitas laminadas, en la parte inferior de las columnas de Casa Montero y del cruce M50-R3 (Figs. 6.17 y 6.18 respectivamente). Forman niveles de menos de 30 cm de espesor formados por calizas microcristalinas de color verde claro con estratificación fina (centimétrica). Tienen abundantes intraclastos y pseudomorfos de lenticulas de yeso y escasa bioturbación de raíces. Puesto que conservan pocos rasgos primarios una descripción e interpretación más detalladas se harán en el capítulo 9.

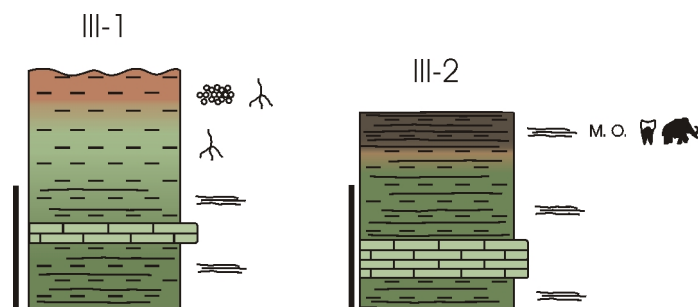
#### 7.2.1.2. Secuencias sedimentarias

##### Secuencia III-1

De base a techo está formada por: 1) lutitas laminadas verdes con intercalaciones de carbonatos; 2) lutitas masivas verdes con marcas de raíces que en la parte superior tienen textura en agregados y color marrón (Fig. 7.9). Secuencias truncadas pueden estar formadas sólo por lutitas laminadas; verdes en la parte inferior y marrones en la superior.

Las lutitas laminadas verdes están compuestas por esmectitas trioctaédricas magnesianas (Calvo *et al.*, 1999a) con zeolitas, y que incorporan en su composición elementos alcalinos y alcalino-térreos. Estos elementos reflejan claras condiciones alcalinas (y muy posiblemente con pH relativamente alto) durante su formación. Los distintos colores de las lutitas reflejan además el estado ferroso (reducido, color verde) o férrico (oxidado, color rojizo) del hierro, que corresponde a variaciones de Eh en el sedimento. Las condiciones reductoras podrían estar vinculadas a un microambiente anóxico, inducido por la acumulación de materia orgánica (Cabrera *et al.*, 2002). La abundancia de iones metálicos alcalinos o alcalino-térreos (como el magnesio), podrían favorecer también la formación de las

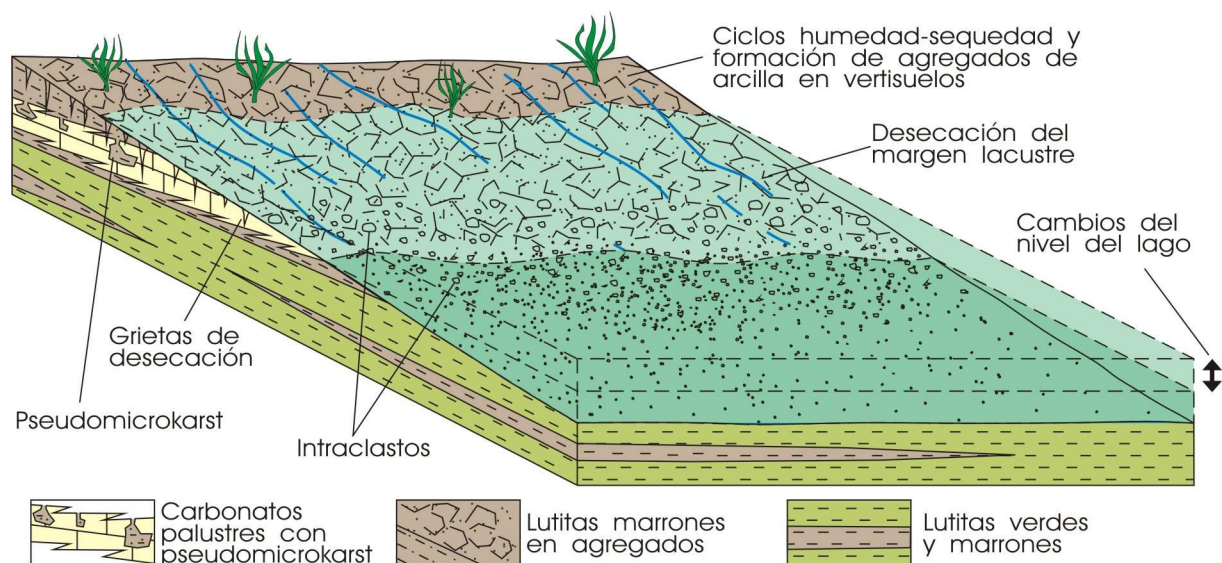
condiciones reductoras ( $Eh < 0$ ) ya que tienen potenciales de reducción negativos (Ruiz-Sáenz, *et al.*, 1994).



**Fig. 7.9. Secuencias sedimentarias ZNO.** Secuencias sedimentarias tipo III establecidas en la Zona NW para el ambiente de lagos somero. Interpretación en el texto. Escala 1 m.

Los niveles de carbonato intercalados en las lutitas pueden reflejar periodos o zonas de menores aportes detríticos y precipitación de carbonato en zonas lacustres someras ligeramente alcalinas con desecación periódica (Ryder *et al.*, 1976) y periodos de alta evaporación. Como se verá en el capítulo 9, es posible que estos niveles correspondan a dolomicritas dedolomitizadas.

Las lutitas masivas con bioturbación de raíces pueden reflejar sedimentación en condiciones más someras (con periodos de exposición) que posibilitan la colonización vegetal. La exposición subaérea del sedimento da lugar a las condiciones oxidantes que generan los colores marrones-rojizos de la parte superior de la secuencia. La textura en agregados de las esmectitas en esta parte superior se interpreta como indicativa del desarrollo de vertisuelos en un clima semiárido con ciclos humedad-sequedad contrastados (Rust y Nanson, 1989; Loch *et al.* 1991; Ékes, 1993; Müller *et al.*, 2004). En este contexto edáfico los procesos de hinchamiento y contracción propios de las esmectitas, junto con la bioturbación de plantas y otros organismos (como invertebrados), favorecen la aglutinación de los agregados (Fig. 7.10) que pueden ser muy resistentes a la erosión mecánica.



**Fig. 7.10.** Bloque diagrama del contexto sedimentario donde se forman las lutitas en agregados.

Durante los periodos de exposición subaérea y pedogénesis se desarrolló vegetación herbácea y palmáceas que incorporan fitolitos al suelo (Runge, 1999; Piperno, 2006). Los

fitolitos *Globulolithum sphaeroechinulathum* encontrados tienen afinidad taxonómica con distintos tipos de palmáceas actuales como *Copernicia alba* o *Chamaerops humilis* (nombre común: palmito) entre otras (Zucol y Brea, 2005). La primera se da en la actualidad en hábitats con períodos de sequía alternantes con inundaciones con unos 350 mm de precipitación media anual y temperaturas mínimas anuales mayores de -4° C. Toleran bien los extremos de alcalinidad o acidez, pero es sensible a la falta de sol (Riffle y Craft, 2003). La segunda es un bioindicador de clima mediterráneo; con inviernos húmedos y templados, y veranos secos y calurosos.

La secuencia representa un ambiente lacustre alcalino somero con aportes detríticos y sedimentación carbonática en algunas zonas. Corresponde además a una desecación progresiva del ambiente lacustre y el paso a una llanura lutítica con desarrollo de suelos. Se encaja en un extenso ambiente lacustre somero con desecaciones periódicas en los bordes debido a las variaciones del nivel del lago (Alonso *et al.*, 1986; Calvo *et al.*, 1989b). Los aportes detríticos procederían de las partes distales de abanicos aluviales y posteriormente los sedimentos sufrirían ligeros cambios mineralógicos dentro del cuerpo de agua y en condiciones edáficas y freáticas.

### Secuencia III-2

En esta secuencia se distinguen de base a techo dos facies: 1) lutitas laminadas verdes con intercalaciones de calizas y 2) lutitas laminadas oscuras de tonos verdes o marrones (Fig. 7.9).

Esta secuencia representa, al igual que la anterior, un lago somero con sedimentación lutítica y fluctuaciones periódicas del nivel del lago. Las lutitas verdes de la parte inferior indican sedimentación lacustre en condiciones alcalinas (Calvo *et al.*, 1984). La parte superior de la secuencia pasa a lutitas esmectíticas laminadas oscuras que representan cuerpos de agua con condiciones reductoras y abundante presencia de materia orgánica, que puede estar vinculada a restos de plantas superiores (terrestres y acuáticas), bacterias y algas (Cabrera *et al.*, 2002) desarrollados en momentos de alta productividad orgánica (*blooms*). De esta forma los niveles de lutitas negras laminadas podrían representar sedimentación en zonas de turbera o zonas pantanosas. También podrían representar la formación tapices orgánicos en la superficie del sedimento, como lo interpretado en las facies PL1 de la Formación Green River (Smoot, 1983).

## **7.2.2. Asociación de facies IV: Ambiente de margen lacustre**

### **7.2.2.1. Facies**

#### *Arenas formadas por agregados de lutitas (lutitas en agregados)*

La denominación precisa de esta facies es la de arenas formadas por agregados de lutitas, pero debido a su composición esencialmente arcillosa nos referiremos a ellas también como lutitas en agregados. Forman niveles de 0,2 a 1 m de potencia de colores claros (verde, marrón o rosa). Se han dividido en dos subfacies según formen: a) cuerpos tabulares que en ocasiones presentan variaciones de espesor y nódulos de carbonato y b) cuerpos de espesor variable con cantos blandos y niveles detríticos de ópalo-A.

a) Las lutitas formando cuerpos tabulares son de color verde en la parte inferior, hacia techo pasan gradualmente a colores marrón claro y rosa. La base puede ser una cicatriz erosiva sobre las dolomicritas blandas que veremos a continuación. Estas cicatrices están rellenas con margas de color pardo-rosa con intraclastos de dolomicrita. El espesor puede ser de hasta 1 m. Los niveles pueden ser masivos o presentar granoselección positiva de los agregados lutíticos. Suelen tener una textura brechoide, en la que se observan fragmentos angulosos de distintos tonos, e incluir bioturbaciones de raíces. En algunos casos se han reconocido zonas que pueden corresponder al relleno de bioturbaciones de raíces agrandadas de forma mecánica durante la alternancia de ciclos húmedos y secos, como ya se ha expuesto en los pseudomicrokarsts (Freytet y Plaziat, 1982) descritos en la Zona Noreste (secuencia I-1a). Las lutitas pueden incluir nódulos de calcita micrítica redondeados, de bordes netos e interior compacto (parte alta de la sección de la M50). Los nódulos de micrita son texturalmente iguales a las dolomicritas nodulares descritas más adelante.

En ocasiones los niveles de lutitas pueden tener variaciones de espesor e incluir nódulos de caliza o dolomía micrítica (Fig. 7.11 A). Los nódulos tienen una parte interna dura y una parte externa blanda y bordes netos (Fig. 7.11 B). Aparecen aislados o agrupados dentro de las lutitas. Los grupos tienden a formar niveles discontinuos de nódulos redondeados o alargados en vertical.

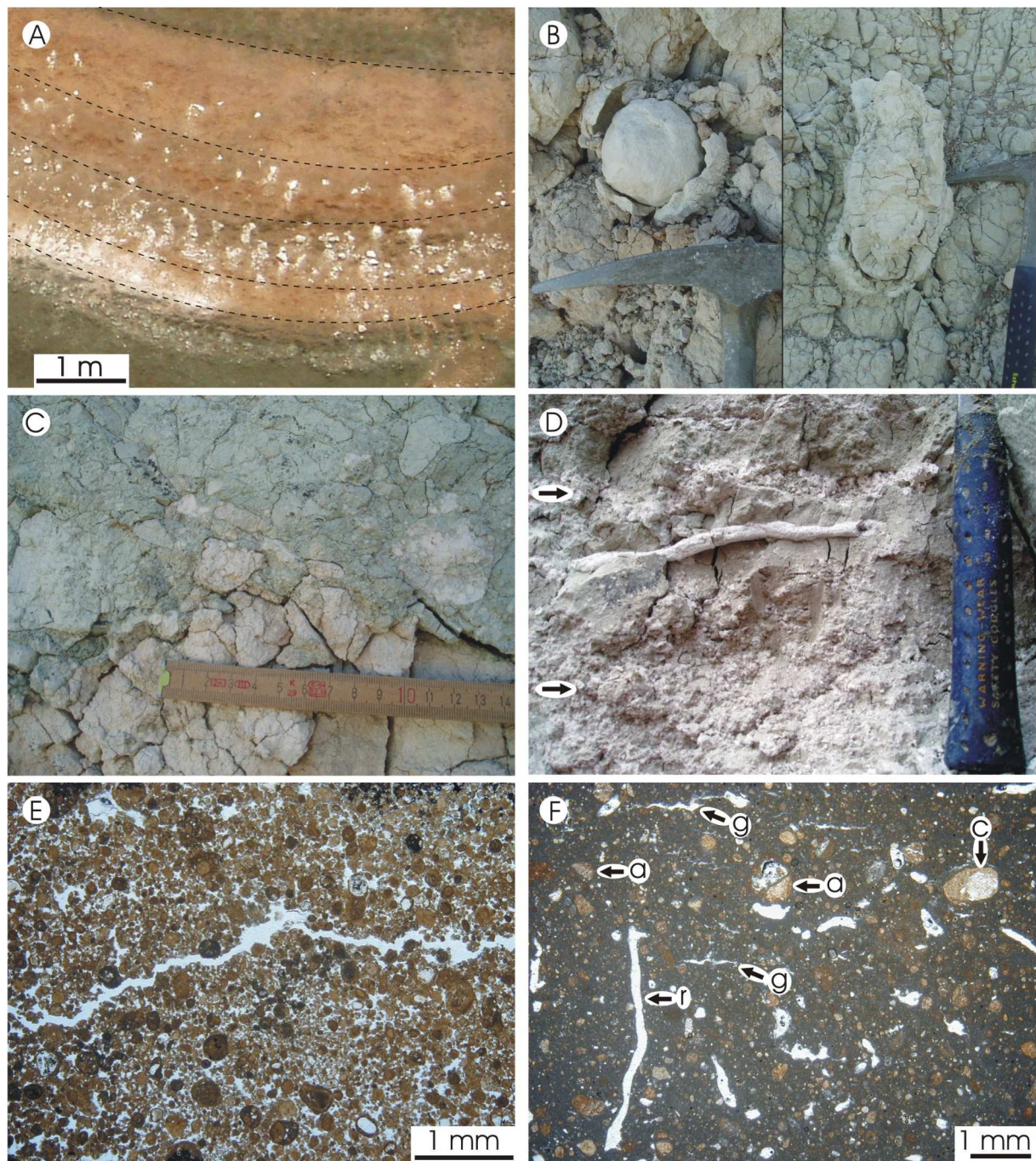
b) Las lutitas en cuerpos de espesor variable presentan superficies de estratificación ondulada. Los cambios de color (entre verde y marrón claros) son frecuentes y sin una secuencialidad clara. Tienen base erosiva con cantos blandos formados de las propias lutitas en agregados, de colores verde y marrón claro-rosa, angulosos y de tamaños centimétricos (Fig. 7.11 C). Suelen tener bioturbaciones con rellenos de ópalo-A poroso y algunos clastos similares a los que forman los niveles detríticos de ópalo-A. Las bioturbaciones corresponden a raíces subverticales y horizontales relativamente gruesas (de hasta más de 1 cm de diámetro) formadas por ópalo-A blanco (Fig. 7.11 D). Estas lutitas se asocian al labio hundido de las fallas normales sinsedimentarias (Fig 6.5 B) descritas en el capítulo anterior en esta Zona NW. Las fallas dan lugar a espacios de acomodación variables a ambos lados de la fractura.

Mineralógicamente las lutitas de todos estos niveles se componen de esmectitas casi exclusivamente trioctaédricas con cantidades de illita, en ocasiones altas, aunque su cristalinidad suele ser más baja que en las lutitas bioturbadas descritas más arriba, incluyendo proporciones significativas de alofana. Las lutitas rosas han sido habitualmente clasificadas como interestratificados kerolita-estevensita (Doval *et al.*, 1986; Martín de Vidales *et al.*, 1991; Calvo *et al.*, 1995a). A veces pueden tener paligorskita en pequeñas proporciones, llegando a alcanzar un 25% en el nivel que forma el techo de la columna M50-R3. En estas facies también se han encontrado pequeños cristales de zeolitas, aislados y rotos en la porosidad entre agregados.

La característica más significativa de las lutitas es la textura en agregados, formada por agregados de arcillas de tamaño arena fina a gruesa. Los agregados son redondeados u ovalados (Fig. 7.11 E), con tamaños generalmente menores a 500  $\mu\text{m}$  aunque pueden llegar a 1 mm. Entre los agregados frecuentemente se encuentran fitolitos, de tipo *Globulolithum sphaeroechinulathum* (ver Fig. 7.8 B) y en menor medida otros morfotipos, propios de especies herbáceas. En el interior de los nódulos de carbonato se han reconocido bioturbación



de raíces y agregados lutíticos con envueltas micríticas (Fig. 7.11 F).



**Fig. 7.11.** **A)** Fotografía de los niveles de lutitas marrones (en detalle lutitas en agregados) con nódulos de caliza. Se marcan planos de estratificación definiendo variaciones significativas de espesor. Cruce M50-R3. **B)** Fotografía de dos nódulos de caliza con núcleo duro separado de la parte exterior blanda por grietas de retracción. Cruce M50-R3. Martillo para escala. **C)** Fotografía de cantos blandos angulosos en la base de un nivel de lutitas con textura en agregados. Cruce M50-R3. **D)** Fotografía de lutitas en agregados con una bioturbación rellena de ópalo-A muy poroso y niveles irregulares de clastos de ópalo-A detrítico (flechas). Parte visible del martillo 20 cm. Cruce M50-R3. **E)** Fotomicrografía de las lutitas en agregados. Nícoles paralelos. Casa Montero. **F)** Fotomicrografía de los nódulos de carbonato, con matriz micrítica densa, bioturbación de raíces (r), agregados lutíticos con envueltas micríticas (a) y grietas de desecación (g). Nícoles paralelos. Cruce M50-R3.

#### Niveles detríticos de ópalo-A

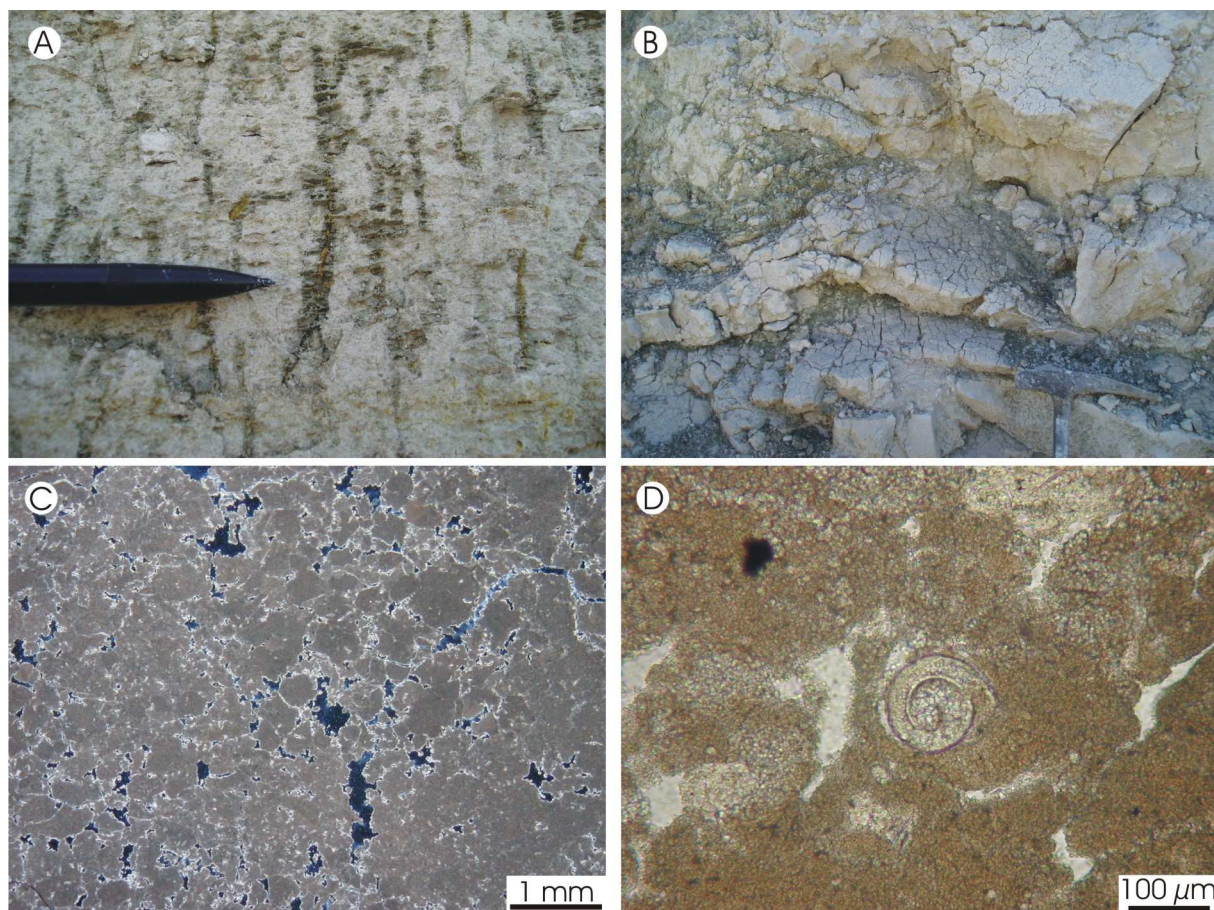
Se trata de niveles finos, de hasta 15 cm de espesor, con base erosiva formados por



abundantes fragmentos detríticos de ópalo-A muy poroso (Fig. 7.11 B). Los fragmentos de ópalo son alargados y de sección redondeada. Estos fragmentos son iguales que los rellenos opalinos de bioturbaciones que se han observado en las lutitas en agregados. Una descripción más detallada de estos niveles y del relleno de las bioturbaciones se verá en el capítulo 9.

### *Dolomicritas*

Las dolomicritas forman niveles de entre 0.5 y 1 m de potencia con una continuidad lateral de varias decenas o cientos de metros. Son blandas y de color crema o duras y de color gris. La composición es principalmente dolomítica, con proporciones de filosilicatos variables y en general bajas. En algunos puntos hay porcentajes altos de calcita micrítica. Se han diferenciado cuatro subfacies: a) dolomicritas blandas intraclásticas formando cuerpos tabulares; b) dolomicritas blandas formando niveles de aspecto corroído con pseudomicrokarst; c) cuerpos carbonáticos irregulares incluidos en las lutitas y d) dolomicritas nodulares duras.



**Fig. 7.12.** Dolomicritas tabulares blandas. **A)** Fotografía de bioturbación de raíces con relleno de lutitas. Parte visible del lápiz = 4 cm. Cruce M50-R3. **B)** Fotografía de grietas de desecación en el techo de niveles de dolomicrita afectados por un slump. Cruce M50-R3. **C)** Fotomicrografía de la textura de los nódulos duros incluidos en las dolomicritas blandas. Ancho foto 2 mm. Nícoles cruzados. Casa Montero. **D)** Fotomicrografía de protogasterópodo incluido en las dolomicritas intraclásticas blandas. Nícoles paralelos. Casa Montero.

a) Las dolomicritas con textura intraclástica y morfología tabular tienen bioturbación de raíces (Fig. 7.12 A) y grietas de desecación a techo (Fig. 7.12 B). En la parte inferior de los niveles incluyen nódulos más duros. La dolomicrita incorpora bajas cantidades de arcillas, principalmente esmectitas o illita. Los rasgos texturales más característicos son grietas de

dsecación, gránulos redondeados lutíticos de pequeño tamaño dispersos y pseudomorfos de cristales lenticulares de yeso de tamaño submilimétrico (en general  $< 500 \mu\text{m}$ ). En algunas zonas y en nódulos más duros se trata de intradolomicrita formadas por intraclastos submilimétricos de angulosos a subredondeados (Fig. 7.12 C). También se han encontrado conchas de protogasterópodos (Fig. 7.12 D). En MEB se observa que los cristales de dolomita suelen ser euhedrales, rómbicos y menores de  $5 \mu\text{m}$ ; pudiendo formar agregados cristalinos subredondeados de mayor tamaño.

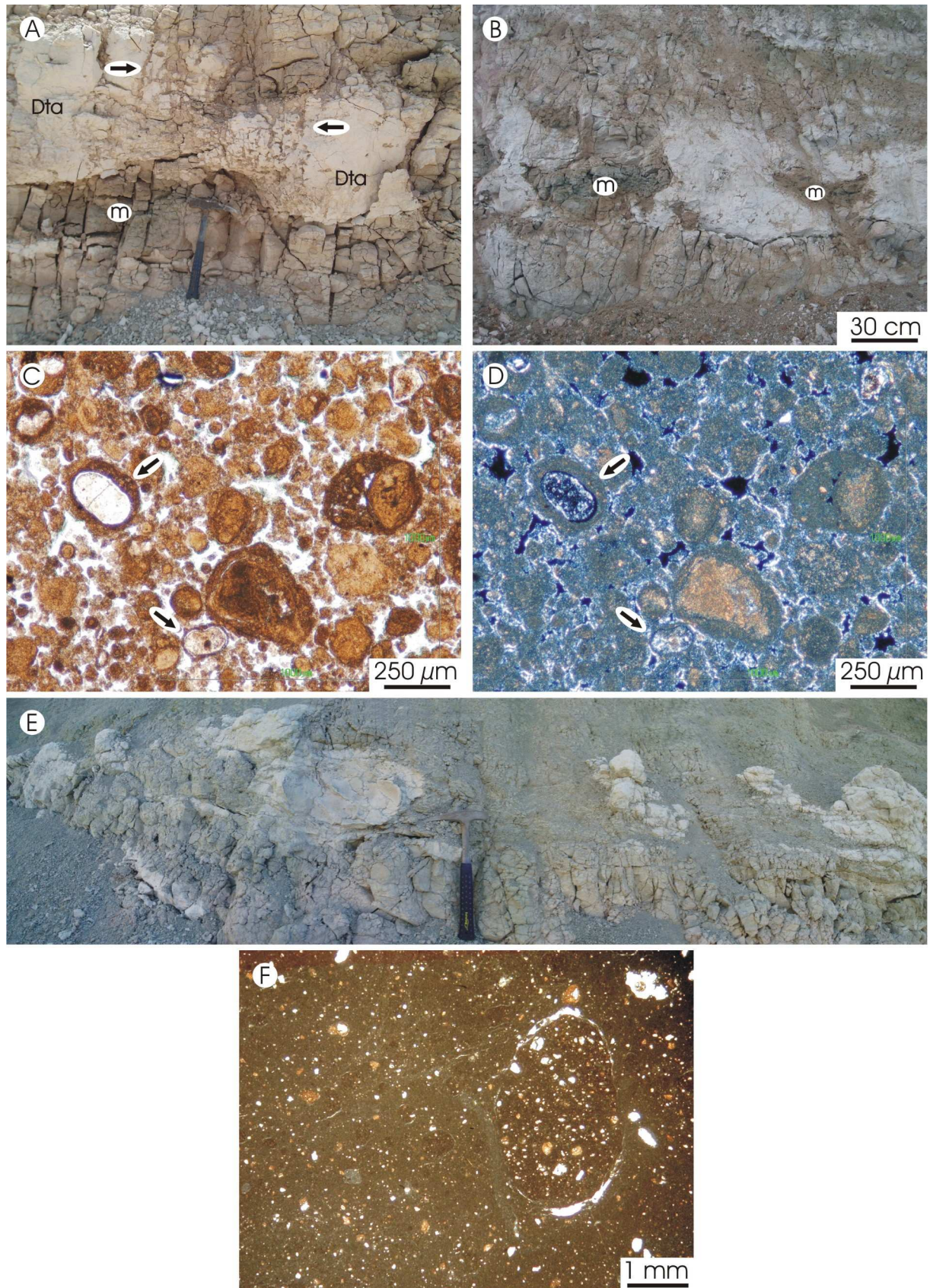
b) Las dolomicritas blandas presentan pseudomicrokarst (Freytet y Plaziat, 1982) con el relleno formado por lutitas en agregados de color marrón pardo-rosa. El techo de las dolomicritas suele ser irregular, a veces se trata de una cicatriz erosiva que da paso a lutitas con cantos blandos centimétricos y angulosos (similares a los descritos anteriormente en las arenas formadas por agregados de lutitas). Las dolomicritas blandas presentan un aspecto corroído debido al desarrollo de porosidad de gran tamaño. Huecos alargados subparalelos (con una dirección aproximada E-W), de hasta 50 cm de diámetro y bordes muy irregulares (Fig. 7.13 A y B) aparecen rellenos por lutitas verdes y marrones, en ocasiones laminadas. Las lutitas proceden de los niveles superiores e incluyen intraclastos de la dolomicrita.

Las dolomicritas blandas contienen un 10-30% de esmectitas magnesianas, los rellenos lutíticos de las cavidades son también esmectitas magnesianas que pueden tener cantidades altas de illita (hasta 20-40%). Las dolomicritas muestran microtextura granular con peloides redondeados (dolomíticos) algo arcillosos, de entre  $100$  y  $500 \mu\text{m}$ . Algunos peloides pueden tener núcleo arcilloso y envueltas micríticas (Fig. 7.13 C y D), incluidos en las envueltas micríticas hay ovoides arcillosos más pequeños. También se observan cantos blandos con grietas de desecación circungranulares, filamentos micríticos, pequeños granos de cuarzo corroídos (tamaño arena fina o limo) e intraclastos redondeados de dolomicrita.

c) Los cuerpos carbonáticos irregulares de dolomicrita incluidos en las lutitas tienen tamaños entre pocos centímetros y 0,5-1 m de longitud. Se encuentran aislados en niveles de baja continuidad lateral. La parte externa de estos niveles suele ser blanda y la interna dura, al igual que se ha descrito en los nódulos de caliza incluidos en las lutitas en agregados. La superficie externa presenta formas redondeadas o lobuladas con bordes netos en general (Fig. 7.13 E), aunque 1-2 m por debajo de estos niveles se han encontrado también nódulos pequeños (centimétricos) de bordes difusos en paso gradual a las lutitas. La estructura interna incluye nódulos redondeados y tiene además porosidad de pelos de raíces, intraclastos, grietas de desecación circungranulares y planares, cantos blandos pequeños y redondeados y granos detríticos de cuarzo con bordes corroídos de tamaño arena fina y limo (Fig. 7.13 F).

d) Los niveles de dolomicritas duras tienen espesor centi- o decimétrico y estructura nodular. Están compuestas por dolomita con indicios de calcita y filosilicatos. Son dolomías microcristalinas formadas por cristales menores a  $10 \mu\text{m}$ . Incluyen intraclastos y bioturbación de raíces finas (milimétricas) como rasgos más significativos. También presentan filamentos micríticos que podrían corresponder a comunidades de cianobacterias; moldes de cristales lenticulares de yeso, conchas de gasterópodos y escasos granos detríticos. Otros rasgos son fantasmas de intraclastos y cementos tipo *rim* de cristalitos rómbicos (menores de  $30 \mu\text{m}$ ) tapizando porosidad de fracturas y de moldes de lenticulas de yeso o clastos detríticos.





**Fig. 7.13.** Dolomicritas. **A)** Fotografía de un nivel irregular y con aspecto corroído (Do) intercalado entre lutitas marrones. Macroporosidad (m) rellena por lutitas y procesos de pseudomicrokarstificación asociados (flechas). Casa Montero. Martillo para escala. **B):** Fotografía del nivel anterior en un corte perpendicular. Nótese que la macroporosidad rellena de lutitas (m), tienen menor extensión lateral. **C):** Fotomicrografía de la textura peloidal de las dolomicritas blandas con pseudomicrokarst. Algunos de los peloides tienen núcleos



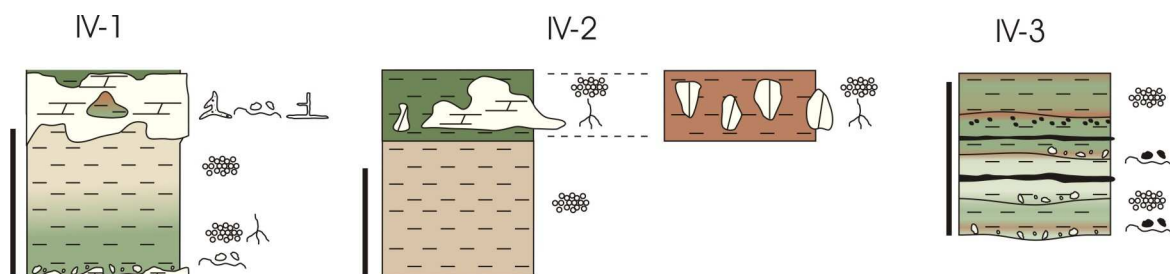
(Fig. 7.13, continuación) lutíticos (flechas). Nícoles paralelos. Casa Montero. **D)** Ídem. Nícoles cruzados. **E)** Cuerpos irregulares de carbonato con la parte interna más dura dentro de niveles de lutitas en agregados. Cruce M50-R3. **F)** Microtextura de slos niveles irregulares: dolomicritas densas con nódulos ovoidales, grietas de desecación y granos detríticos. Nícoles paralelos. Cruce M50-R3.

### 7.2.2.2. Secuencias sedimentarias

Las secuencias sedimentarias de esta asociación de facies IV corresponden a una situación paleogeográfica relativamente más marginal (cercana a los bordes de la cuenca) que las secuencias III. Representan la zona de interferencia del ambiente de margen lacustre somero y la llanura lutítica donde se desarrollan charcas carbonáticas.

#### Secuencia IV-1

De base a techo están formadas por las siguientes subfacies: 1) arenas con agregados de lutitas verdes en la parte inferior y marrón claro-rosa en la superior, la base es erosiva e incluye intraclastos dolomicríticos; 2) dolomicritas con pseudomicrokarstificación avanzada y porosidad rellena por lutitas (Fig 7.14).



**Fig. 7.14.** Secuencias sedimentarias tipo IV establecidas en la Zona NW para el ambiente de margen lacustre con charcas carbonáticas y lutitas en agregados. Interpretación en el texto. Escala 1 m.

Los agregados de esmectitas magnesianas se consideran formados en vertisuelos como se ha descrito en la secuencia III-1. La granoselección positiva y la ausencia de cuerpos canaliformes en estas secuencias reflejarían sedimentación a partir de flujos en manto que transportasen los agregados como carga de fondo (Rust y Nanson, 1989; Müller *et al.*, 2004; Wright y Marriot, 2007). La base erosiva que incorpora intraclastos de dolomicritas inferiores sugiere la formación de pequeños flujos densos de barro, posiblemente formados durante eventos de tormenta. El paso gradual de verde a marrón indica condiciones más oxidantes en la parte superior, quizá relacionado con un periodo de aportes detríticos o de condiciones de emersión con desarrollo de paleosuelos.

La baja cristalinidad de las arcillas apoya la idea de un origen por transformación de otros filosilicatos como la illita o esmectitas dioctaédricas. Estas transformaciones se verán en el capítulo 9.

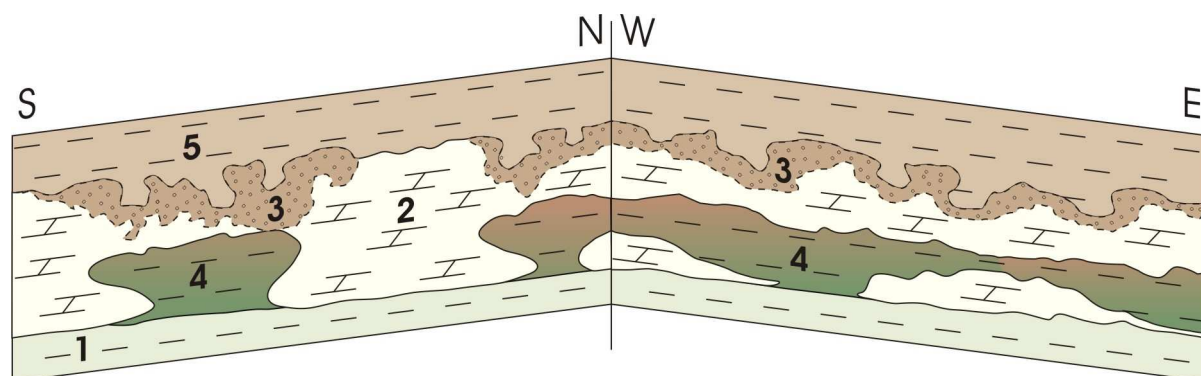
Los fitolitos se incorporarían al suelo en el que se desarrollan los agregados, y serían transportados y resedimentados junto a los agregados. La menor presencia de fitolitos en las lutitas formadas por agregados transportados se debería a que sus menores tamaños les confieren propiedades hidrodinámicas diferentes, por lo que su sedimentación se produciría después que los agregados junto a depósitos más finos.

Las dolomicritas del techo de la secuencia se formarían en cuerpos de agua carbonáticos de ambiente palustre-lacustre somero, de baja energía y con márgenes

fluctuantes debido a variaciones del nivel de agua (Calvo *et al.*, 1995a). Al igual que en la Zona NE (secuencia I-1) en las charcas se depositaría un barro micrítico que sufriría dolomitización temprana debido a una alta relación Mg/Ca en el cuerpo de agua (Hay *et al.*, 1986; Calvo *et al.*, 1995a). La textura granular con peloides redondeados de las dolomicritas blandas puede deberse al retrabajamiento del barro carbonático en el fondo de las charcas debido al movimiento del agua del ambiente palustre (Alonso-Zarza, 2003a), la entrada de agregados de arcilla podría dar lugar a los clastos con núcleo lutítico y envueltas micríticas. Por otra parte también podría producirse la modificación del sedimento por procesos edáficos (subaéreos) como bioturbación de raíces e invertebrados (Alonso-Zarza, 2003a).

Durante los periodos de exposición subaérea se originarían la bioturbación y el desarrollo de pseudomicrokarst, que representa el agrandamiento mecánico y el relleno de bioturbaciones de raíces e implica periodos alternantes de humedad-sequedad (Freytet y Plaziat, 1982). Durante periodos más prolongados de bajada del nivel freático se darían procesos de erosión/disolución de las dolomicritas, formando macroporosidad de forma extensiva en algunos niveles. El relleno lutítico de la porosidad se produciría durante un ascenso freático posterior. Esta idea se apoya en la estructura de las lutitas que rellenan los huecos que en la base están laminadas y en la parte superior son masivas con intraclastos dolomíticos. Durante el relleno también aumentarían el tamaño de los poros por erosión mecánica (Fig. 7.15).

Esta secuencia suele aparecer truncada y con repetición de niveles. Caracteriza un sistema deposicional de llanura lutítica con encharcamientos carbonáticos muy variables en su localización y expansión.



**Fig 7.15.** Esquema de la morfología y relleno de las cavidades en las dolomicritas de aspecto corroído. 1) lutitas detríticas en agregados; 2) dolomicritas palustres; 3) pseudomicrokarst; 4) cavidades de morfología alargada con dirección aproximada E-W y relleno lutítico; 5) lutitas detríticas en agregados. Largo total de la figura en horizontal 4 m aprox.

### Secuencia IV-2

Estaría formada de base a techo por: 1) arenas formadas por agregados de lutitas de colores claros y 2) lutitas en agregados verdes o marrones que incluyen cuerpos irregulares, nodulares o nódulos de carbonato de núcleos duros (Fig 7.14).

Los cuerpos irregulares y nódulos con núcleos duros, ya sean de micrita o dolomicrita, se han interpretado como de origen edáfico, relacionados con la actividad de las raíces de las plantas. Carbonatos nodulares con características similares se verán también en la Zona W. Diremos aquí sólo que la formación de nódulos carbonáticos micríticos es común en

ambientes de llanura lutítica o margen lacustre en condiciones climáticas áridas o semiáridas (Retallack, 2001).

Esta secuencia podría representar la evolución dentro de una llanura lutítica con procesos edáficos que originan las lutitas en agregados y los cuerpos irregulares carbonáticos de la parte superior. En zonas más afectadas por procesos de subsidencia sinsedimentaria se han reconocido secuencias similares en las que el nivel lutítico superior sólo presenta nódulos aislados de carbonato.

### Secuencia IV-3

Esta secuencia se compone de niveles de espesor variable y planos de estratificación ondulados formados por lutitas en agregados con cantos blandos en la base. Entre ellos hay varios niveles detríticos de ópalo-A (Fig 7.14). Se encuentran en el bloque hundido de fallas normales sinsedimentarias de la parte inferior de la columna del cruce M50-R3 (ver Figs. 6.5 B y 6.19).

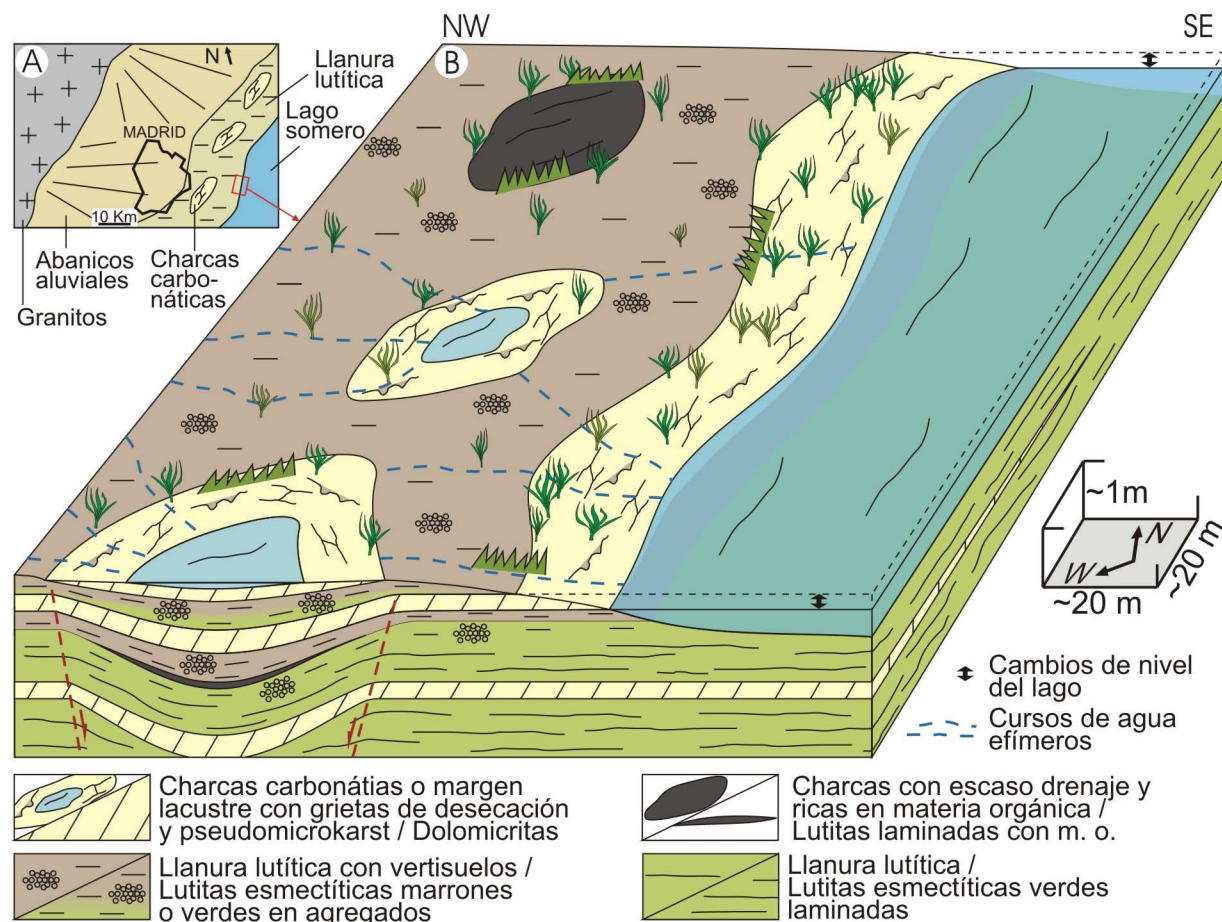
Los niveles de base ondulada y espesor variable se considera que representan el relleno de espacios generados por subsidencias sinsedimentarias locales. Las subsidencias, como hemos visto en el capítulo 6, podrían tener un origen halocinético y ser consecuencia de la disolución de las sales infrayacentes.

El transporte y acumulación de los agregados se produciría de forma similar a lo interpretado en la secuencia IV-1. Aunque aquí cabría suponer que los agregados fuesen aportados como carga de fondo en cursos de agua canalizados (Marriot y Wright, 1996; Müller *et al.*, 2004; Wright y Marriot, 2007) en lugar de flujos en manto. La existencia y la localización de los cursos de agua podrían estar condicionadas por la existencia de zonas ligeramente más deprimidas. Y la localización de estas zonas podría estar controlada por subsidencias locales debidas a la disolución de sales infrayacentes. Procesos de subsidencia de este tipo han sido descritos en zonas próximas de la Cuenca de Madrid (Gutiérrez *et al.*, 2008) y en otras cuencas terciarias (Calvo *et al.*, 1999b; Sanz-Rubio *et al.*, 2001) (ver capítulo 6). Los cantos blandos angulosos de la base pueden representar también pequeños flujos de barro formados durante eventos de tormenta; la incorporación de fragmentos lutíticos formados por desecación y su inmersión en el barro circundante daría lugar a los “lags” de cantos angulosos de lutitas (Smoot, 1983).

### **7.2.3. Modelo sedimentario**

La sedimentación en la Zona NW de la Cuenca de Madrid se produce en un entorno relativamente plano que en general corresponde a la zona de transición entre las facies distales de abanicos aluviales y el margen de un sistema lacustre ubicado en las zonas centrales de la cuenca (Calvo *et al.*, 1999a). Las zonas lacustres quedan situadas hacia el SE y las partes distales de abanicos aluviales hacia el NW (Fig. 7.16). En la zona lacustre, de carácter muy somero, se depositaron micritas y dolomicritas que posteriormente sufrieron etapas de exposición subaérea con desarrollo de pseudomicrokarst. En las zonas distales de abanico se depositaron lutitas con desarrollo de vertisuelos que dieron lugar a la formación de agregados de lutitas. En estas zonas distales también se instalaron pequeñas charcas con sedimentación carbonática. El desarrollo de cierta cobertera vegetal y los periodos de no sedimentación

dieron lugar a la formación paleosuelos tanto en las llanuras lutíticas como en los márgenes de las charcas y zonas lacustres carbonáticas.



**Fig. 7.16.** Esquema paleogeográfico (A) y bloque diagrama (B) del ambiente sedimentario caracterizado para la Zona NW. (C) bloque diagrama detallado de la zona de margen lacustre.

En las secciones descritas se observa una evolución vertical con paso de condiciones predominantemente lacustres —correspondientes a la unidad de arcillas verdes, situada por encima del contacto con la Unidad Inferior— a una llanura lutítica de las zonas distales de abanico —correspondiente a la parte alta de la primera secuencia de la Unidad Intermedia—.

En la parte alta de la primera secuencia de la Unidad Intermedia son más patentes los procesos de subsidencia sinsedimentaria locales, que posiblemente condicionaron la formación de las charcas (Fig. 7.16) en las que se sedimentan carbonatos (principalmente dolomicrita) y arenas formadas por agregados de lutitas. Estas charcas podrían permanecer aisladas o conectadas al lago principal del centro de la cuenca. Los procesos de subsidencia sinsedimentaria observados se consideran debidos a procesos halocinéticos, de forma parecida a los descrito por Bromley (1991) en la cuenca de Paradox, Colorado (EE.UU.): “El movimiento diferencial de sales (¿estructuras de colapso por disolución incipiente?) dio lugar a la formación de pequeñas cuencas centrípetas en las que se depositaron lutitas de playa”.

La menor presencia de cuerpos carbonáticos registrada en la sección del cruce M50-R3 podría deberse a que se trata de una zona con mayor subsidencia sinsedimentaria por halocinesis que la zona de Casa Montero (situada 1 Km más al N). Esta mayor tasa de subsidencia queda reflejada en la formación de *slumps* y pliegues ligeramente más cerrados

(descritos en el capítulo 6) y generaría la llegada de mayor cantidad de sedimentos detríticos (representados por las arcillas en agregados y *lags* de cantos blandos en la secuencia IV-3) que inhiben la formación de carbonatos. En Casa Montero, en cambio, es frecuente el aislamiento de pequeñas charcas del lago principal, lo que permite la precipitación de barro carbonático y la dolomitización temprana. Los cuerpos de agua aislados del lago principal y la franja de ascenso capilar que los rodea son puntos de mayor concentración de iones en disolución (Blanc-Valleron y Thiry, 1997), lo que facilita la formación de dolomicritas y otros carbonatos y sales.

En general la escasa presencia de restos fósiles, aparte de la bioturbación de raíces y los protogasterópodos, sugieren condiciones hidroquímicas poco favorables para el desarrollo de organismos, muy posiblemente debidas a la alcalinidad de las aguas, que quedan claramente marcadas por la mineralogía de las lutitas (esmeclitas magnesianas) y las dolomicritas.

### **7.3. Zona Oeste**

La petrología y sedimentología de esta zona han sido estudiadas muy en detalle puesto que en ella las relaciones entre facies, y los ambientes sedimentarios que representan, no son simples. Una comprensión apropiada del funcionamiento de los sistemas sedimentarios de esta zona indispensable para la correcta interpretación de los procesos diagenéticos tempranos que veremos más adelante. Para la realización de este estudio ha sido una ventaja la existencia de frecuentes afloramientos de carácter temporal debido a obras públicas y explotaciones mineras.

#### **7.3.1. Asociación de facies V: Ambientes palustre sepiolítico/llanura lutítica con calcretas**

Esta asociación de facies es compleja, incluyendo seis facies diferentes vinculadas a dos ambientes sedimentarios distintos.

##### **7.3.1.1. Facies**

##### **Lutitas sepiolíticas**

Las lutitas sepiolíticas se encuentran en un tramo de unos de 9-10 m de potencia en el sector de Batallones (Fig. 6.1 B). El tramo pierde potencia hacia el sur y el este y pasa lateralmente a lutitas esmeclíticas y a dolomicritas con sepiolita (estas últimas de la asociación de facies VI). Las lutitas esmeclíticas forman también el contacto de techo del tramo sepiolítico. Intercalados en el tramo sepiolítico hay niveles de calizas nodulares (ver Fig. 7.19 A). En el tramo distinguimos dos tipos de lutitas sepiolíticas: a) incluidas en, o intercaladas entre, los niveles de calizas nodulares; b) cuerpos lenticulares de lutitas en agregados con arenas.

a) Las lutitas sepiolíticas pueden formar niveles tabulares intercalados entre las calizas nodulares y pequeñas zonas irregulares (de hasta 0.5-1 m de largo) incluidas dentro de las calizas (Fig. 7.17 A). Tienen color marrón y anaranjado, a veces con colores oscuros debido a la presencia de materia orgánica (Pozo *et al.*, 2004). Las zonas sepiolíticas incluidas en las calizas se ubican en los puntos de mayor espesor del nivel carbonático superior del tramo

lutitas sepiolíticas-calizas nodulares (Fig. 7.17 A, B y C). Se ha observado que debajo de estas zonas sepiolíticas hay finas capas de lutitas limosas verdes esmectíticas que están rotas y dobladas hacia arriba (Fig. 7.17 B). En el contacto entre las lutitas y las calizas puede haber una capa nodular discontinua de sílex opalino negro.

Los niveles tabulares de sepiolita intercalados entre las calizas pueden tener estructura columnar además de una clara textura brechoide, abundante bioturbación de raíces irregulares muy finas y de raíces verticales de 1-2 mm de diámetro en el interior de pedrs prismáticos. A veces incluyen nódulos de calcita micrítica homogénea de bordes difusos.

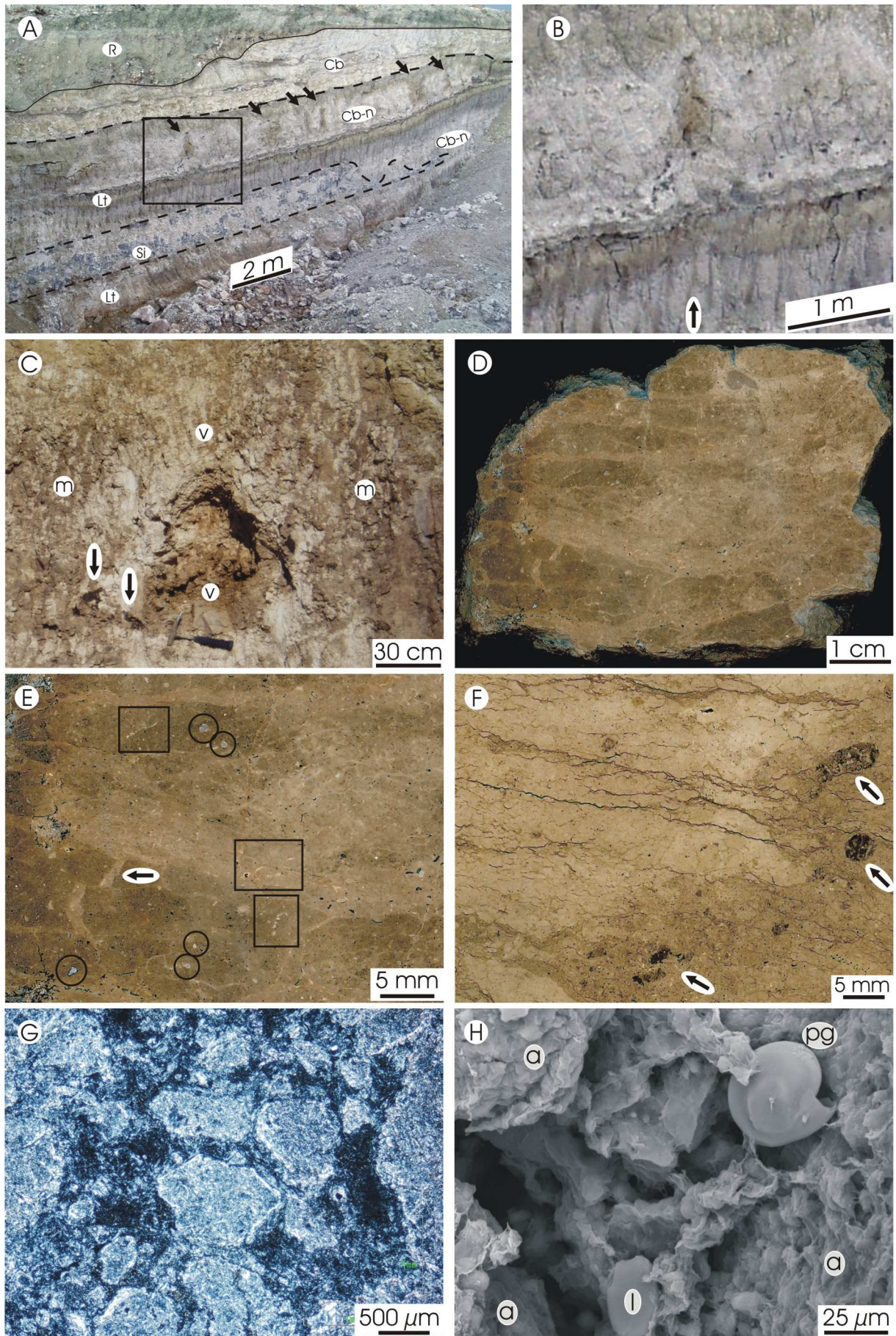
En la parte basal del tramo de lutitas-calizas los niveles lutíticos están formados por clastos angulosos de sepiolita laminada de color crema entre los que se incluye una matriz de sepiolita marrón claro. En partes más altas del tramo los niveles tienen textura brechoide y abundante bioturbación de raíces finas (Fig. 7.17 D y E). Entre los clastos de las lutitas incluidas dentro de las calizas hay finas fracturas o venas rellenas de lutitas verdes esmectíticas. Estas fracturas o venas pueden estar comunicadas con porosidad formada por conductos de sección circular o redondeada, rellenos de clastos sepiolíticos redondeados y lutitas sepiolíticas verdes (Fig. 7.17 F).

En lámina delgada los clastos de sepiolita muestran fábrica bimasépica (con orientación en dos direcciones) y cutanes discontinuos de sepiolita (Fig. 7.17 G). Mineralógicamente las lutitas se componen de cantidades muy altas de sepiolita (llegando al 100% de la roca) y cantidades pequeñas de illita y esmectitas. En relación a la parte basal del tramo, en las lutitas del techo son más abundantes la paligorskita (que llega al 50%) y los granos detríticos finos y redondeados de feldespato, entre otros de plagioclasa y microclina. También pueden tener pequeñas proporciones de calcita (5-10%). En MEB se ha visto que esta sepiolita forma masas compactas y desorganizadas en las que se incluyen algunos cristales micríticos euhedrales de calcita dispersos. En las lutitas incluidas dentro de las calizas hay bajas cantidades de paligorskita, aumentando hasta un 20% los granos de cuarzo y feldespato de tamaño arena fina y limo.

b) La subfacies de cuerpos lenticulares de lutitas sepiolíticas en agregados formando cuerpos lenticulares es minoritaria respecto a la anterior. Forma niveles aislados de base irregular, de 3-4 m de anchura y menos de 50 cm de espesor incluidos a techo del tramo sepiolítico. Lateralmente y hacia techo pasan a lutitas esmectíticas.

Están compuestas principalmente por sepiolita de baja cristalinidad, con menores cantidades de paligorskita (más abundante en la parte superior de los tramos), illita y esmectitas dioctaédricas. Incluyen hasta un 45% de granos detríticos de cuarzo y feldespato tamaño limo y arena fina. Los agregados lutíticos son de tamaño limo a arena muy gruesa y tienen cutanes de arcillas fibrosas y esmectitas mezcladas. Son frecuentes pequeñas conchas de protogasterópodos (Fig. 7.17 H). En lamina delgada se reconocen granos de cuarzo detrítico tamaño arena gruesa muy angulosos, feldespato algo alterados y cutanes de arcilla tapizando porosidad que podría deberse a la bioturbación de pelos de raíces.





**Fig. 7.17.** Lutitas sepiolíticas de la sección de Cerro Batallones. **A)** Fotografía de un tramo de lutitas



(Fig. 7.17 continuación) sepiolíticas marrones y esmectíticas verde-amarillento (Lt) intercaladas con carbonatos nodulares (Cb-n). El techo del tramo da paso a carbonatos de la asociación de facies VI (Cb). En la parte baja del tramo de lutitas se incluyen rocas de la sílice (Si). En la parte alta del tramo se intercala un nivel de calizas nodulares que incluye pequeñas zonas de lutitas (flechas). El cuadro indica la zona ampliada en B. Hay un relleno antrópico (R). **B)** Detalle del nivel de calizas nodulares incluyendo zonas de lutitas. Nótese las capas rotas inferiores (flecha). **C)** Detalle de una zona de lutitas incluidas en las calizas nodulares formando estructuras puntuales. En el núcleo y la parte superior hay lutitas verdes (v), en los laterales son lutitas marrones (m). Puntualmente se ven nódulos silíceos muy oscuros (flechas). **D)** Sección pulida de las lutitas sepiolíticas brechoides intercaladas entre los niveles de caliza nodular. **E)** Detalle de la imagen anterior, marcando grietas de desecación (flechas), granos detríticos de cuarzo (círculos) y bioturbación de raíces finas (recuadros). **F)** Sección pulida de las zonas de lutitas incluidas en las calizas nodulares. Se aprecia la textura brechoide con venas subparalelas y porosidad rellena de lutitas de color verde oscuro y clastos redondeados pequeños (flechas). **G)** Fotomicrografía de la textura brechoide de la sepiolita con clastos angulosos y cutanes de sepiolita. Muestra silicificada. Nícoles cruzados. **H)** Imagen de MEB de lutitas con agregados (ag), illita detrítica (I) y concha de protogasterópodo (pg).

### Lutitas esmectíticas

Esta facies se compone de cuerpos tabulares de lutitas esmectíticas masivas de color verde en cuerpos tabulares. Forman un tramo que aflora en toda la Zona W con espesor variable, pasando de 1-1.5 m en la columna de Cerro Batallones a unos 4 m en la columna de Cerro Taragudo. En todo el tramo son frecuentes las intercalaciones carbonáticas (ver secuencias V). El tramo pasa hacia abajo y en lateral a lutitas sepiolíticas y dolomicritas con sepiolita (estas últimas de la asociación de facies VI). El techo puede ser muy rico en sepiolita-paligorskita y da paso a calizas de ambiente palustre (asociación de facies VI).

Las lutitas esmectíticas forman niveles de base y techo planos o algo irregulares con espesor variable. Localmente el techo puede ser de color marrón rojizo. Dentro de los niveles se reconocen fracturas inclinadas en direcciones opuestas con *slikensides*. La inclinación de los planos varía desde prácticamente horizontales hasta casi verticales. Suelen tener además textura brechoide con clastos angulosos con grietas de retracción. La bioturbación de raíces es habitual, sobre todo en la parte alta de los tramos. La bioturbación puede estar formada por rizolitos micríticos, o por porosidad con cementos de calcita esparítica o cutanes de esmectitas. Los rizolitos son calcíticos y pueden ser verticales o mallas horizontales o inclinadas similares a los descritos en los carbonatos con mallas de raíces (Fig. 7.18 A). En la parte alta del tramo descrito en la columna de Cerro Batallones hay lutitas en agregados formando granos pequeños (< 500  $\mu\text{m}$ ) y redondeados entre los que se incluyen fragmentos de cristales de NFC.

Su composición es fundamentalmente esmectítica, predominando las dioctaédricas sobre las trioctaédricas. La presencia de illita y granos detríticos de cuarzo y feldespato es frecuente, pero en bajas proporciones (inferiores al 10% en general). Aunque en algunos puntos como la parte baja de la columna de Cerro Taragudo alcanzan proporciones de hasta el 60% en granos de tamaño limo. Los granos de feldespato suelen presentar marcas de disolución y estar bastante alterados. Localmente se ha encontrado pequeñas cantidades de caolinita (base del nivel 3 en la columna de Mina Velasco, Fig. 6.25). En otros puntos (p. ej. nivel 8 en la columna de Valdeinfierno, Fig. 6.26) las lutitas verdes son muy oscuras por presencia de materia orgánica. En las lutitas de la base de la columna de Cerro Taragudo (Fig. 6.28) los difractogramas de DRX muestran un aumento del fondo centrado en torno a 3,3 Å que se ha interpretado como material amorfo, posiblemente alofano o quizá halloysita.

*Carbonatos con mallas de raíces*

Los carbonatos con mallas de raíces son muy frecuentes en el sector de Esquivias (Fig. 6.1 B), se intercalan fundamentalmente entre lutitas esmectíticas y tienen distintas apariencias. El rasgo definitorio es la presencia de raíces (Fig. 7.18 B y C), generalmente en forma de rizolitos carbonáticos de mallas (Fig. 7.18 B). En otras ocasiones son niveles más compactos de aspecto homogéneo o masivo, con presencia de raíces poco marcadas. Se trata en general de calizas micríticas, salvo algunos niveles de la base de las secciones del sector de Esquivias y de la sección de Valdeinfierno, donde algunos niveles están compuestos total o parcialmente por dolomicrita.

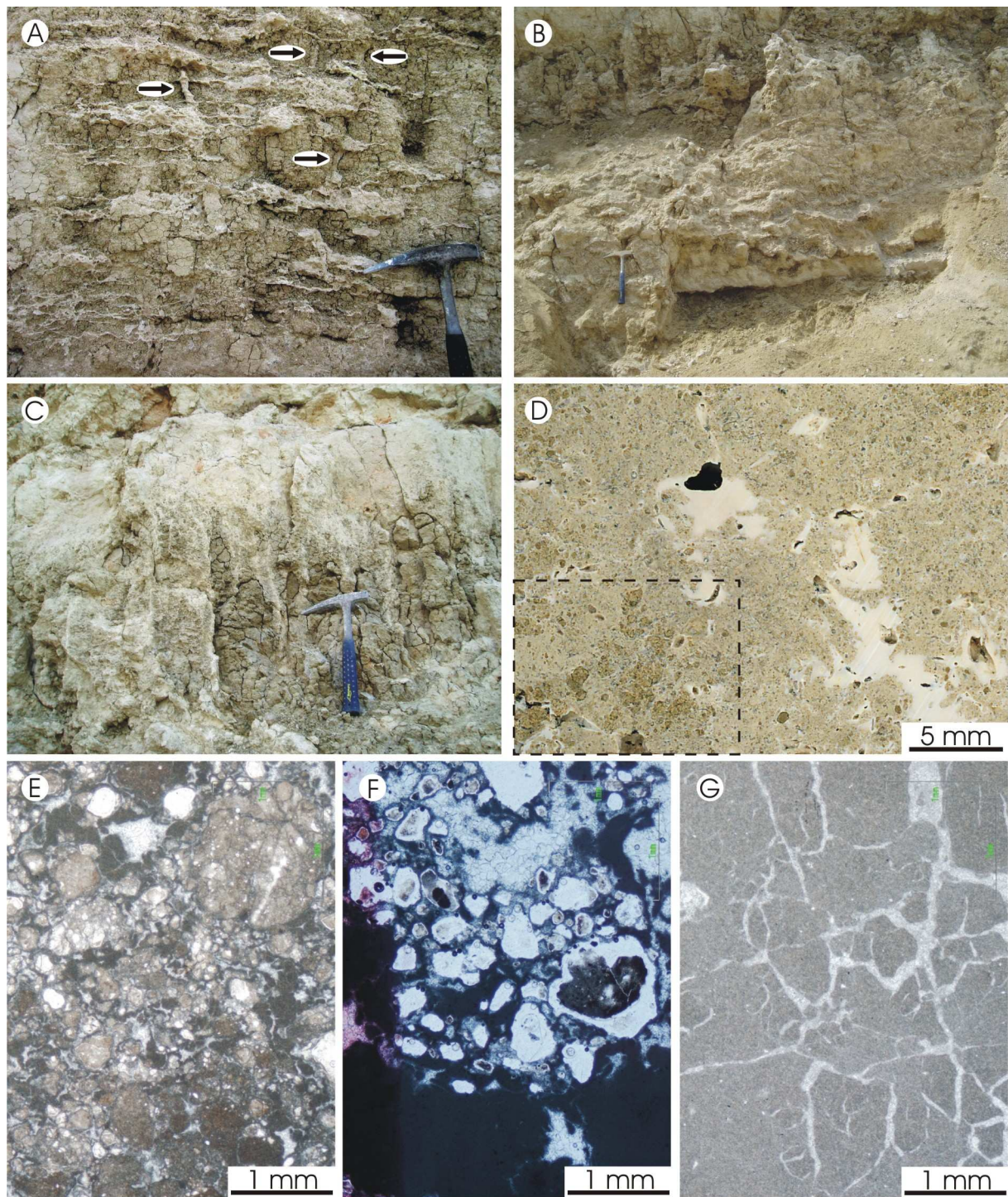
Forman niveles con una continuidad lateral de 2 a 30 m. La potencia varía entre menos de 10 cm y 1.2 m y se aprecian variaciones de espesor importantes (pasando de 30 cm a 1.1 m en una distancia horizontal de 40 m). La base y el techo de los niveles pueden ser horizontales, netos e irregulares o pueden ser ondulados y difusos.

Las marcas de raíces observadas son variables. Las más comunes y que forman la mayor parte de los niveles son las mallas de raíces, horizontales o con una inclinación de unos 30°. Raíces o mallas verticales pueden atravesar niveles lutíticos para conectar dos niveles carbonáticos (Fig. 7.18 C). Las raíces verticales son: raíces aisladas con un grosor de 1 mm a 2 cm, de las que salen ramificaciones que dan lugar a mallas horizontales; o pueden estar formadas por numerosas raíces finas agrupadas en estructuras columnares de 2-20 cm de diámetro de las que se separan algunas raíces para formar mallas horizontales.

Entre las calizas con mallas de raíces es frecuente la presencia de nódulos muy aplanados en la horizontal con rasgos similares a las calizas nodulares descritas a continuación. Las mallas y los nódulos pueden estar separados por lutitas esmectíticas con textura brechoide. Tanto en las mallas como en los nódulos se puede distinguir una parte interna micrítica y una parte externa de lutitas brechoides, ambas con cementos de calcita en las grietas, generando una red de fracturas tridimensional que en los afloramientos quedan en relieve y generan morfologías *boxwork*.

Un rasgo importante de esta facies es la presencia de porosidad, muchas veces rellena y más evidente en los niveles más compactos. Puede tratarse de conductos horizontales de hasta 20 cm de diámetro con relleno lutítico o de porosidad de pequeña escala frecuentemente cementada por calcita. La porosidad de pequeña escala está formada por poros aislados (tipo vug), fracturas y grietas de desecación circungranulares y planares. También hay conductos interconectados de diámetro milimétrico y submilimétrico que en parte corresponden a bioturbación de raíces.

En detalle en los niveles se pueden distinguir tres texturas diferentes, que corresponden con: a) rizolitos de mallas bien desarrolladas (Fig. 7.18 A); b) clastos lutíticos verdes, milimétricos y angulosos o redondeados (Fig. 7.18 D); y c) micrita blanca homogénea (Fig. 7.18 D). Las mallas bien desarrolladas tienen una textura glaebular formada por clastos micríticos y lutíticos, generalmente redondeados e incluyendo a otros más pequeños, que se engloban en una matriz micrítica y con variable presencia de cementos de esparita (Fig. 7.18 E).



**Fig. 7.18.** Carbonatos con mallas de raíces. **A)** Fotografía de lutitas esmectíticas con rizolitos de mallas horizontales y raíces individuales gruesas subverticales (flechas). Cerro Taragudo **B)** Fotografía de un nivel de calizas con mallas, de base neta y techo irregular, una falla normal afecta al tramo. Martillo para escala. La Lastra. **C)** Fotografía de un nivel masivo cuya base pasa a mallas subverticales que atraviesan lutitas y lo unen con el nivel inferior. La Lastra. **D)** Fotografía de una caliza con porosidad (en negro), clastos lutíticos verdes (recuadro) y zonas de micrita homogénea blanca. La Lastra. **E)** Fotomicrografía de la textura glauabular de las mallas, con clastos micríticos compuestos y clastos lutíticos parcialmente rodeados por micrita más densa. Hay porosidad con cementos de esparita. Cerro Taragudo. Nícoles paralelos. **F)** Fotomicrografía de micrita densa en paso a clastos lutíticos (algunos clastos perdidos durante la preparación de la lámina) con amplias grietas de desecación circungranulares y zona de calcita en mosaico. Cerro Taragudo. Nícoles paralelos. **G)** Fotomicrografía de una micrita homogénea con textura brechoide y cementos de esparita. Se distinguen fantasmas de clastos micríticos más oscuros. Cerro Taragudo. Nícoles paralelos.



Los clastos lutíticos de los carbonatos suelen tener una parte externa micrítica y dar paso, de forma neta o gradual, a las zonas de micrita homogénea (Fig. 7.18 F). Los que están incluidos en las calizas se componen de esmectitas, y los englobados en las dolomías pueden ser también de sepiolita.

Las zonas de micrita homogénea pueden formar la mayor parte de los niveles o limitarse a las zonas que rodean la porosidad. La micrita puede ser más o menos densa y en ella hay grietas de retracción circungranulares huecas o cementadas por esparita y puede reconocerse textura brechoide (Fig. 7.18 G)). Hay fracturas con relleno brechoide. La porosidad puede incluir rellenos geopetales de limo carbonático (“silt vadoso”, formado por sedimentación interna). Hay también pequeñas masas botroidales ( $< 100 \mu\text{m}$ ) de minerales opacos, posiblemente oxihidróxidos metálicos, en el interior de algunos poros y formando halos que rodean la porosidad.

Los carbonatos incluyen además moldes de lenticulas de yeso cementados por calcita y granos detríticos (5-10%) de cuarzo y feldespato, de tamaño arena fina que muestran claros signos de corrosión. En MEB se ha observado que los cristales de micrita y dolomicrita están recubiertos por arcillas (esmectitas en las calizas y arcillas fibrosas en las dolomías).

### Carbonatos nodulares

Los carbonatos nodulares aparecen dentro de las lutitas sepiolíticas (Fig. 7.19 A) y esmectíticas. Forman niveles de menos de un metro de potencia que pueden englobar nódulos de rocas de la sílice de colores, tamaños y formas muy variables.

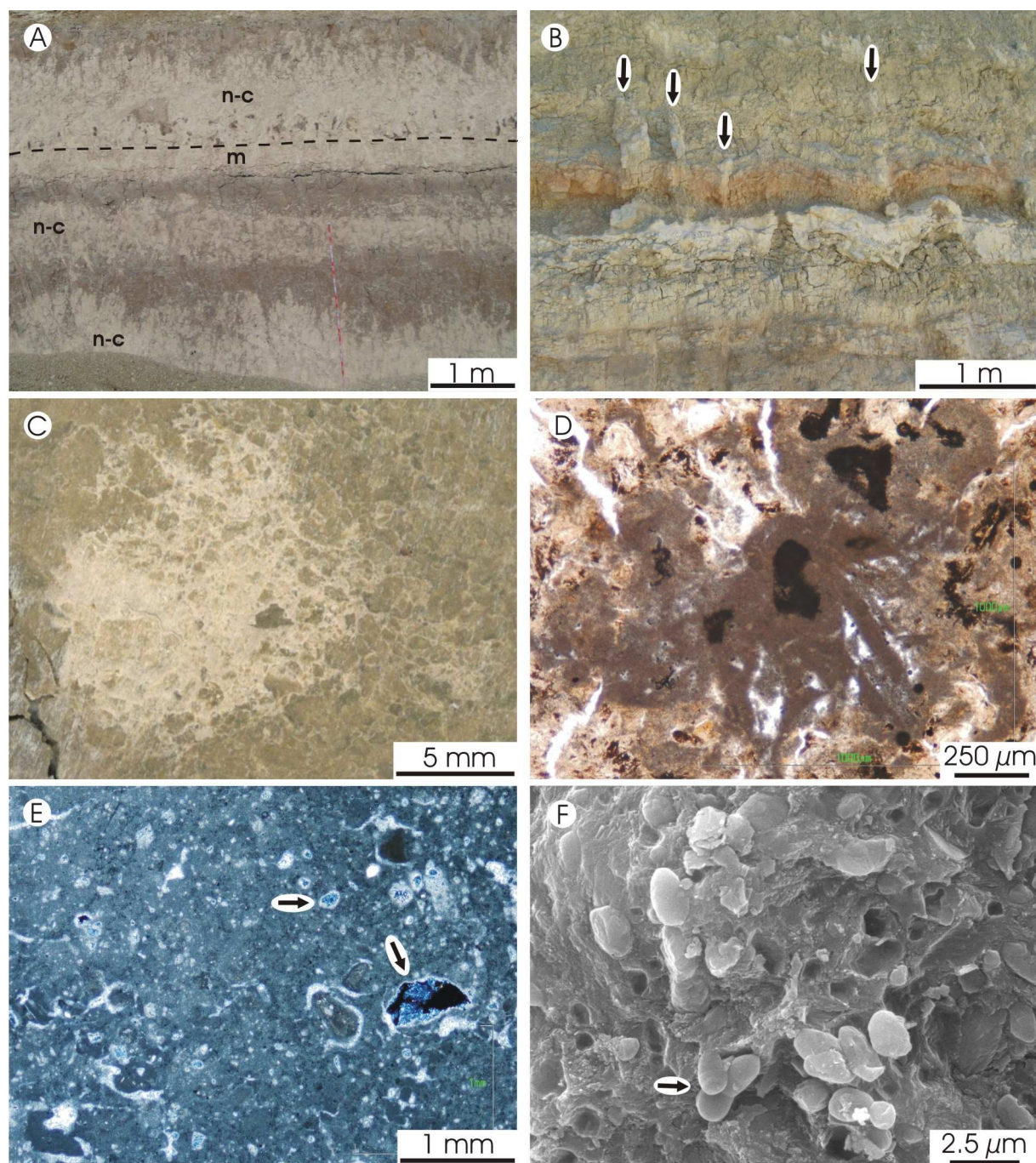
Se diferencian dos tipos que pueden aparecer juntos o de forma independiente: a) nodular-columnar y b) nodular compacta.

a) Los carbonatos nodulares-columnares se dan aislados o asociados al techo de los carbonatos nodulares compactos. El techo suele ser ondulado, formando domos de 1-2 m de ancho y hasta 75 cm de alto (en ocasiones, en la parte interna de estos domos se incluyen las lutitas sepiolíticas antes descritas). La base es gradual en paso a lutitas o neta si coincide con un plano de estratificación de las lutitas o si pasa a los carbonatos nodulares compactos. En lateral pueden ser niveles discontinuos y pueden dar paso a niveles aislados más finos (de menos de 20 cm de espesor) de calizas con mallas de raíces.

Los carbonatos nodulares-columnares se componen de nódulos que forman masas coalescentes formando estructuras columnares separadas por lutitas (Fig. 7.19 A). Pueden estar formados por numerosas columnas de pocos centímetros de diámetro o por columnas aisladas de hasta 0.5 m de altura y 15-20 cm de ancho (Fig. 7.19 B). Puntualmente (proximidades de la columna de Valdeinfierno) se han reconocido estructuras columnares de hasta 25 cm de diámetro y casi un metro de largo aisladas en las lutitas esmectíticas.

b) Los carbonatos nodulares compactos pueden aparecer solos o asociados a la base de los nodulares-columnares. Su base suele ser neta y plana, pero es ondulada cuando está próxima a un nivel infrayacente de techo ondulado. En ciertos casos el techo puede estar erosionado y presentar irregularidades rellenas por clastos lutíticos redondeados. Esta parte

nodular compacta no incluye lutitas y puede tener pequeños planos con superficies estriadas entre los nódulos.



**Fig. 7.19.** Carbonatos nodulares. **A)** Fotografía de alternancia de lutitas y calizas nodulares con parte inferior masiva (m) y parte superior nodular-columnar (n-c) incluyendo nódulos silíceos oscuros. Mina Velasco. **B)** Fotografía de las estructuras columnares de gran tamaño (flechas). Debajo calizas nodulares compactas. Valdeinfierno. **C)** y **D)** Fotografías de nódulos de calcita con bordes difusos incluidos en lutitas brechoides. Se reconocen clastos de lutita rodeados por la micrita y grietas de retracción. Mina Velasco. **E)** Fotomicrografía de las calizas nodulares, incluyendo clastos lutíticos (flechas) y grietas de desecación circungranulares cementadas por calcita. Mina Velasco. **F)** Imagen de MEB de cristales micríticos de calcita de muy redondeados (flecha) a subangulosos, incluidos en arcillas fibrosas empastadas por sílice. Boca de la Zorra.

En ambos tipos de carbonatos nodulares (columnar y compacto) se incluyen bioturbación de pelos de raíces submilimétricas y de raíces verticales de 2-3 mm de grosor.

Los nódulos pueden suelen tener bordes difusos, tanto a macro como microescala (Fig. 7.19 C y D). Los carbonatos se componen en general de caliza micrítica, salvo algunos niveles dolomicríticos del afloramiento de Valdeinfierno (Fig. 6.26, tramo 4) y de la parte basal de las columnas del sector de Esquivias (p. ej. columna de La Lastra; Fig. 6.30). Los carbonatos incluyen cantidades de sepiolita y paligorskita en general inferiores al 20% y frecuentemente sólo indicios de filosilicatos. Asociada a las calizas nodulares puede haber lutitas con paligorskita, que localmente llega al 90% (ver capítulo 9).

La micrita y la dolomicrita están formadas por peloides micríticos/dolomicríticos con fracturas y grietas de retracción circungranulares y planares. Las fracturas y las grietas pueden estar cementadas por esparita, siendo los cementos muy abundantes en algunos casos. Los peloides suelen ser redondeados, pudiendo tener un núcleo más arcilloso o incluir otros peloides más pequeños y cantos blandos de lutitas (Fig. 7.19 E). Incluidos entre los peloides también son muy frecuentes los clastos angulosos o redondeados de lutitas incluyendo cristales micríticos dispersos. Se han reconocido algunos granos detríticos de cuarzo (< 5%) de tamaño arena fina a limo y ligeramente corroídos flotando en la micrita.

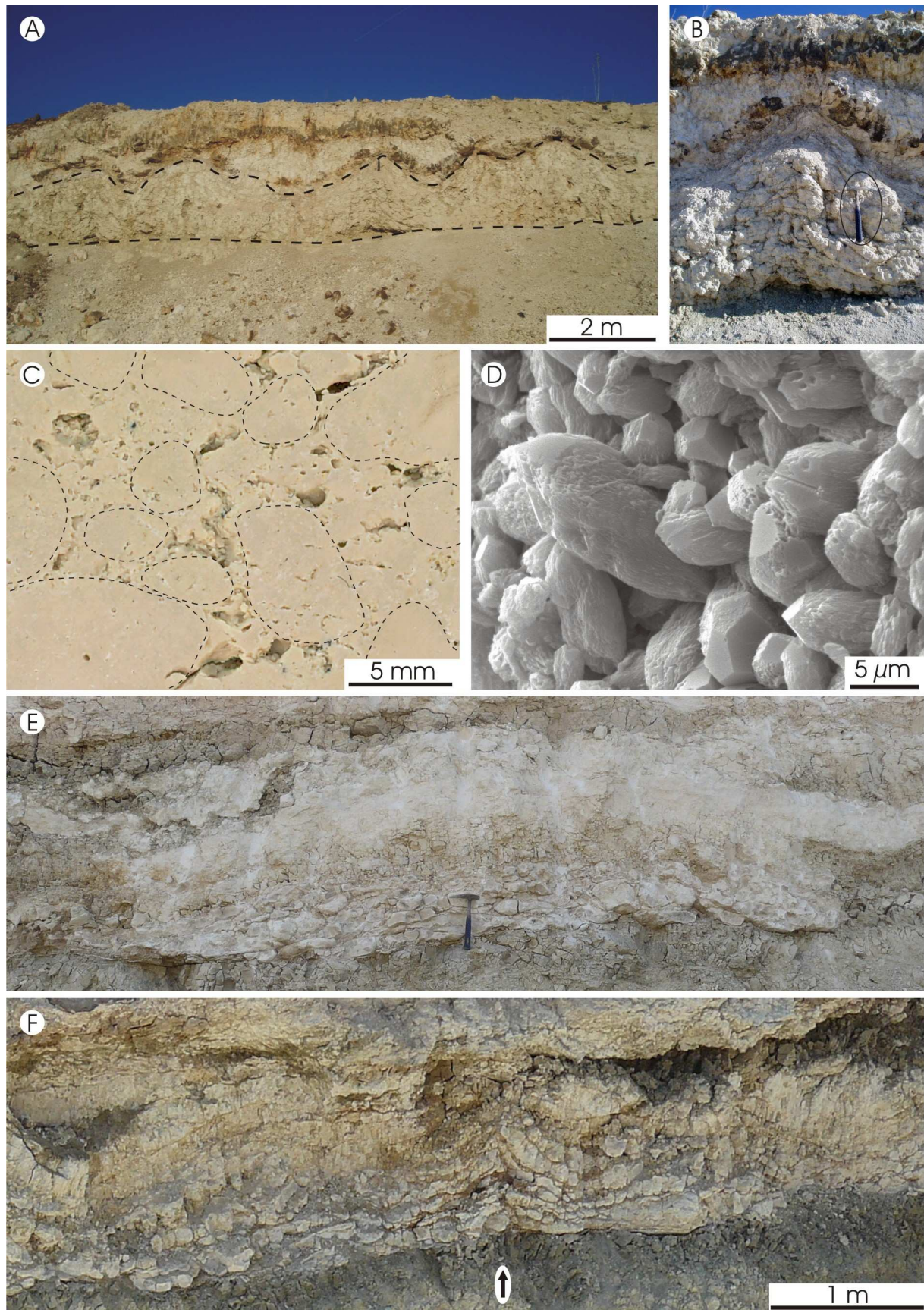
La micrita/dolomicrita puede ser más o menos densa, estando formada por cristales menores a 10  $\mu\text{m}$  (micrita/microesparita). En las calizas son frecuentes los cristales alargados con morfología de grano de arroz y cristales heterogéneos (tamaños de hasta 15  $\mu\text{m}$  o formas subesféricas o rómbicas). En relación estas micritas se han encontrado formas redondeadas-alargadas y lisas que podría corresponder a bacterias (Fig. 7.19 F). También hay zonas relativamente más homogéneas, de cristales más grandes (> 20  $\mu\text{m}$ ) en las que los peloides que forman la micrita están poco diferenciados. Localmente (en los niveles compactos de techo irregular) incluye abundantes fantasmas de pequeñas lenticulas de yeso y algunos protogasterópodos (menores de 50  $\mu\text{m}$ ) dispersos.

### Montículos de calizas brechoides

Se localizan en el sector de Esquivias (Fig. 6.1 B), siendo en la columna de Boca de la Zorra (Fig. 6.29) donde están mejor representados (Fig. 7.20 A y B). Se encuentran asociados al techo de las calizas con mallas de raíces, formando montículos con una altura de hasta 110 cm y flancos laterales muy inclinados o casi verticales y una extensión lateral de 1-3 m. Lateralmente los montículos pierden altura y desaparecen. En los puntos dónde se desarrollan los montículos, los niveles suprayacentes están deformados y tienen menor espesor. En el interior de los domos se reconocen planos de superficie estriada. En la base estos planos definen cuerpos de morfología lenticular apilados que pueden tener forma de v invertida. Hacia el techo cuerpos lenticulares se deforman y dan paso gradualmente a la estructura brechoide-nodular.

Los montículos están formados por calizas con estructura interna de nódulos brechoides con clastos muy irregulares. Entre los nódulos brechoides se incluyen lutitas esmeclíticas cerca de la base y con más sepiolita y paligorskita a techo. Los nódulos brechoides están formados por clastos angulosos de caliza micrítica bastante homogénea con abundante porosidad de fracturas y conductos tubulares (milimétricos o submilimétricos)





**Fig. 7.20.** Montículos de caliza. **A)** Fotografía de un nivel con varios domos con estructura brechoide. Nótese la base horizontal de los domos (visible en la parte izquierda). Boca de la Zorra. **B)** Fotografía del aspecto interno de un montículo brechoide con porosidad y cierta estratificación siguiendo la morfología del domo. Martillo para escala. Boca de la Zorra. **C)** Fotografía de la textura de una muestra de los montículos



(Fig. 7.20. continuación) brechoides, con abundante porosidad alrededor de los clastos micríticos. Boca de la Zorra. D) Imagen de MEB de los cristales de micrita con marcas de disolución en los montículos brechoides. La Botija. E) Fotografía de un montículo de calizas tableadas. Valdeinfierno. F) Fotografía un montículo de calizas tableadas con forma de ‘v’ invertida en la parte central. Valdeinfierno.

interconectados. La porosidad puede estar cementada por esparita o tener *rims* finos de microesparita. Dentro de los clastos micríticos de la textura brechoide se reconocen fantasmas de clastos micríticos redondeados rodeados por zonas más porosas (Fig. 7.20 C). Los cristales que forman los clastos micríticos suelen ser subhedrales y subredondeados. El tamaño de los cristales de calcita varía desde pocas micras hasta 50-100  $\mu\text{m}$  en los bordes de los poros. En los cristales de menor tamaño son frecuentes las formas alargadas y una superficie irregular con marcas de disolución (Fig. 7.20 D ).

### Montículos de calizas tableadas

Los montículos formados por niveles de caliza se han encontrado en el sector de Batallones (Fig. 6.1 B), siendo equivalentes al nivel 9 de la columna de Valdeinfierno. Forman montículos de 2-5 m de diámetro y con una altura que no suele superar los 90 cm. Los montículos se disponen de forma regular y con separaciones entre sus extremos generalmente inferiores a 1 m. Están formados por la superposición de varios niveles finos (10-15 cm de potencia) de caliza micrítica nodular dura. Hacia techo los niveles tienen sucesivamente mayor extensión lateral y espesor, quedando los inferiores cubiertos por los superiores, generándose una morfología cómica (Fig. 7.20 E). Frecuentemente la parte central de los niveles inferiores tienen forma de ‘v’ invertida (Fig. 7.20 F). Los montículos, y en ocasiones los niveles que los forman, están separados entre sí por lutitas esmectíticas verdes con finas láminas de mallas de raíces de micrita blanda y *slikensides* muy marcados. A techo los montículos dan paso a lutitas marrones con estructura columnar, similar a la descrita en las lutitas sepiolíticas, y con nódulos de carbonato.

La base de los “montículos” está formada por micrita homogénea y el techo por calizas intraclásticas y granulares (Alonso-Zarza, 2003a). Los niveles más homogéneos de la base incluyen pequeños cantos blandos de esmectita muy redondeados, granos de cuarzo detrítico tamaño limo y pseudomorfos de lenticulas de yeso pequeñas (de unas 100  $\mu\text{m}$ ) dispersas en la micrita. Las calizas granulares de techo presentan intraclastos redondeados que incluyen otros más pequeños. Las calizas pueden estar brechificadas. En ambos casos la porosidad está cementada por esparita. Incluyen bioturbación de raíces finas poco abundante, pseudomorfos de lenticulas de yeso de 2-3 mm cementadas por esparita y granos detríticos de cuarzo detrítico tamaño limo dispersos.

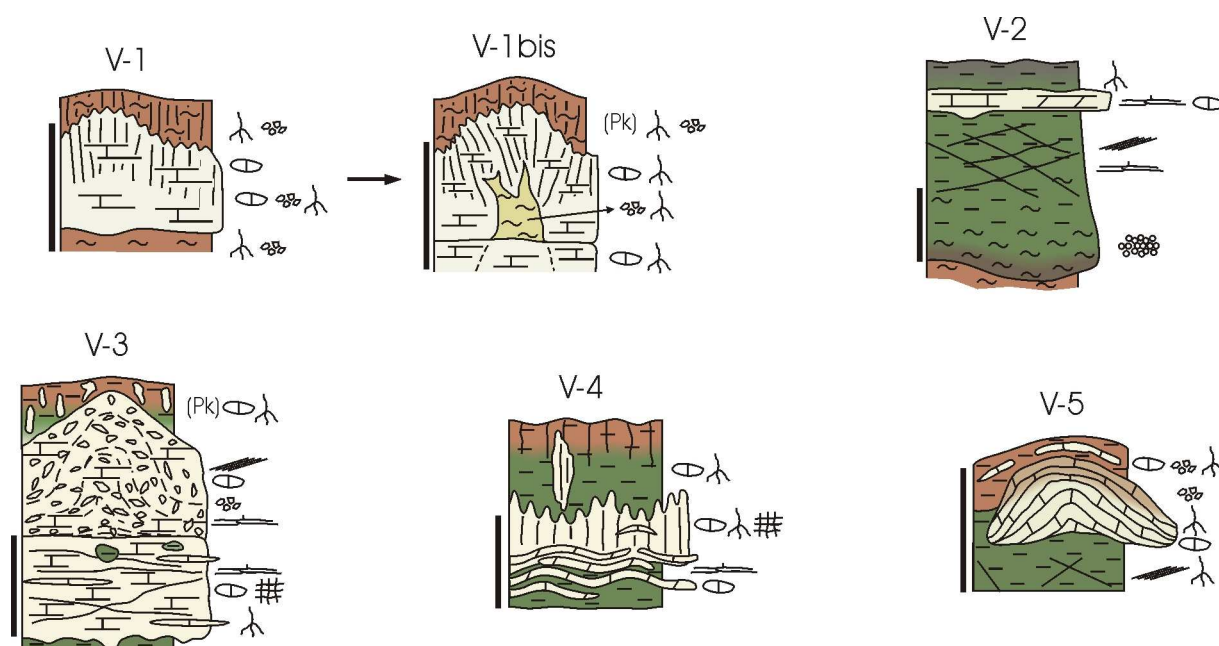
#### 7.3.1.2. Secuencias sedimentarias

##### Secuencia V-1

Está formada por: 1) lutitas sepiolíticas brechoides; 2) calizas nodulares compactas que pasan a 3) calizas nodulares-columnares de techo ondulado y 4) lutitas sepiolíticas con estructura columnar (Fig 7.21).

La formación de sepiolita puede ser por transformación de filosilicatos preexistentes o por precipitación directa a partir de una solución acuosa. Según Jones y Galán (1988) su formación frecuentemente implica procesos de disolución-precipitación que incorporan

componentes de material detrítico preexistente. Sin embargo en la Cuenca de Madrid un mecanismo frecuentemente considerado es la precipitación directa en el fondo de cuerpos de agua poco profundos (Calvo *et al.*, 1986; Cuevas *et al.*, 2003), en zonas palustres o de *playa-lake*. La precipitación se produce a partir de soluciones sin fases alumínicas activas y enriquecidas en sílice y magnesio (Jones y Galán, 1988; Birsoy, 2002), mediante la adición de magnesio a la sílice coloidal (Jones, 1986). La laminación observada en los clastos de sepiolita brechoide de la base del tramo se han considerado indicativos de una llanura lutítica o *mudflat* (Pozo *et al.*, 2004) con desecaciones frecuentes. La precipitación de sepiolita requiere aguas alcalinas, con un pH comprendido entre 8 y 9, con altas concentraciones de magnesio en el medio y posiblemente en condiciones de baja salinidad (Hay *et al.*, 1986, Calvo *et al.*, 1995a). La paligorskita encontrada en las secuencias de las partes altas del tramo sepiolítico del Cerro Batallones y de Mina Velasco pueden ser el reflejo de su formación en zonas más marginales de la cuenca. Las condiciones de formación de la paligorskita son similares a las de la sepiolita, con la salvedad de que la presencia de aluminio en el medio favorece la formación de paligorskita, mientras que su ausencia favorece la sepiolita. Estos hechos parecen corroborados, según Hillier (1995), porque la sepiolita se forma en entornos en los que el aporte de agua se produce por aguas freáticas en lugar de por aguas de escorrentía, ya que estas últimas son más ricas en sustancias alumínicas coloidales y dan lugar a la formación de paligorskita. La formación de paligorskita tendría lugar por tanto en las zonas más marginales de la cuenca, donde la llegada de material detrítico es mayor.



**Fig 7.21.** Secuencias sedimentarias descritas para el ambiente palustre sepiolítico con calcretas (V-1) y la llanura lutítica esmectítica con canales. Interpretación en el texto. escala 1 m. (Pk) = paligorskita 50% aprox.

La sepiolita formada en el fondo de cuerpos de agua es posteriormente modificada por procesos edáficos, como claramente muestran la presencia de bioturbación de raíces, pedos prismáticos con pequeñas cantidades de micrita (horizontes Bk) y clastos de sepiolita con cutanes de sepiolita iluviada (horizontes Bt). La actividad de las raíces y ciclos de humedad-sequedad alternantes favorecerían la formación de la textura brechoide observada (Hay *et al.*, 1986).

El techo ondulado de los niveles de sepiolita está originado por un movimiento vertical, que en condiciones edáficas suele ser consecuencia de una compresión horizontal (Allen, 1973). Estos esfuerzos compresivos son frecuentes en suelos y pueden estar originados por dos motivos: 1) crecimiento desplazativo de nódulos de carbonato; 2) hinchamiento y contracción de arcillas con propiedades expansivas (Allen, 1973). Que el techo ondulado de la sepiolita sea subparalelo al techo del carbonato hace pensar que la formación de carbonato autigénico es el principal factor generador de las ondulaciones del techo. Sin embargo la formación de superficies onduladas también podría estar favorecida por las propiedades expansivas de la sepiolita (Rodríguez-Navarro *et al.*, 1998) y su incidencia en la formación de *gilgais* (Pozo *et al.* (2004) en vertisuelos.

Las calizas nodulares compactas de la base del tramo carbonático representan calcretas freáticas. La evidencia más significativa para considerar que estos niveles tienen un origen freático es su base relativamente neta. Su base correspondería a la base de pequeños niveles freáticos colgados formados por barreras hídricas generadas por los planos de estratificación. También podría ser indicativo de este origen freático la presencia del nivel nodular-columnar a techo. La parte superior nodular-columnar podría corresponder a la precipitación de carbonato freático en la zona de ascenso capilar (Semeniuk y Meagher, 1981) de forma similar a la descrita por Mack *et al.* (2000) para carbonatos autigénicos freáticos con base neta y techo columnar. Los escasos rasgos edáficos que presentan podrían ser heredados del sustrato sepiolítico edafizado en el que se desarrollan.

Sin embargo se puede considerar también otra alternativa para la zona superior de calizas nodulares-columnares, ya que es muy semejante a los niveles de nódulos verticales densamente empaquetados interpretados como calcretas pedogénicas (Hay *et al.*, 1986; Tucker, 2001; Alonso-Zarza, 2003b). Estos niveles corresponderían a un estadio III de madurez según la clasificación de Gile *et al.*, 1966 para calcretas desarrolladas en sustratos arcillosos. En ellas la precipitación de carbonato estaría favorecida por la evapotranspiración de la cobertera vegetal (Freeze y Cherry, 1979; Gumbrecht *et al.*, 2004). El origen edáfico de esta estructura columnar estaría apoyada por la existencia en las lutitas de una estructura columnar edáfica con abundantes raíces verticales, previa a la calcitización.

Por otra parte, las características texturales de la micrita hace a estos nódulos muy similares a las “masas blandas” de carbonato descritas por Kovda *et al.* (2003) en vertisuelos. Estas acumulaciones de carbonato se forman preferentemente en los microaltos del vertisuelo debido a una rápida precipitación durante los ciclos de humedad-sequedad.

El techo ondulado que frecuentemente presentan estos niveles (y las lutitas que los cubren) puede ser heredado de la morfología de microaltos en los vertisuelos o relacionarse con la acumulación puntual de carbonato en puntos de mayor precipitación dentro del sedimento. La mayor precipitación en estos domos puede responder a una mayor precipitación de carbonato en los microaltos de los vertisuelos (Kovda, 2003) o a la filtración preferente de agua hacia la superficie en ciertos puntos. Estas filtraciones o fuentes han sido consideradas con anterioridad (Pozo *et al.*, 2006) como las responsables de la formación de esta subfacies en la columna de Valdeinfierno, de forma similar a lo que ocurre en el desierto de Amargosa (Hay *et al.*, 1986).

La secuencia representaría según estas interpretaciones calcretas desarrolladas en las lutitas sepiolíticas palustres. Las calcretas freáticas estarían interfiriendo con la parte inferior de calcretas pedogénicas, por lo que consideramos que los niveles freáticos que dan lugar a las calcretas serían muy superficiales, posiblemente relacionados con los cuerpos de agua del sistema palustre.

**Secuencia V-1bis:** Esta secuencia es similar a la secuencia V-1, con la diferencia de que la parte basal, de formada por calizas nodulares compactas, incluye zonas de lutitas sepiolíticas brechoides (Fig. 7.21 y Fig. 7.17 E-H).

Las lutitas sepiolíticas brechoides incluidas en las calizas, como se ha visto en la descripción de facies, tienen venas de esmectitas entre los clastos. Estas venas se consideran originadas por procesos de filtración de agua freática hacia la superficie (*seepage*) en algunos puntos del ambiente de llanura lutítica sepiolítica. El agua arrastraría las esmectitas de niveles inferiores y las depositaría en las fracturas y en otros poros. Procesos de *seepage* ya se han descrito en esta zona, aunque relacionados con la formación de *mounds* carbonáticos (Pozo *et al.*, 2006).

Las capas rotas observadas debajo de estas estructuras (descritas en las lutitas sepiolíticas) reflejarían los puntos de ascenso del agua freática. El agua fluiría y ascendería desde niveles lutíticos limosos esmectíticos ligeramente más porosos, transportando algunas esmectitas que formarían las venas entre los clastos de sepiolita. El aporte de agua podría producirse a favor de los niveles lutíticos subsuperficiales más permeables o provenir de zonas más profundas y ascender a favor de fracturas (Ryder *et al.*, 1976). En esta Zona W se han descrito fracturas (Fig. 6.8) que se consideran relacionadas con subsidencias locales y que podrían estar originadas por la disolución de yesos infrayacentes de la Unidad Inferior del Mioceno (Gutiérrez *et al.*, 2008).

Otro factor que hay que considerar en este contexto y que condicionaría la formación de carbonato es que surgencias de aguas relativamente diluidas pueden alcanzar la sobresaturación en carbonatos alcalinos (especialmente calcita baja en magnesio) debido a la “desgasificación” en CO<sub>2</sub> en el contacto con la atmósfera o por concentración evaporítica (Hardie *et al.*, 1978). Este proceso podría ser, en parte, responsable de la formación de las calizas. La ausencia de carbonato autigénico en los núcleos de estos domos, posiblemente se debe a la mayor cantidad de agua en los puntos de surgencia, lo que inhibiría el desarrollo de la calcreta (Kahdkikar *et al.*, 2000).

Las surgencias formarían fuentes que podrían alimentar los cuerpos de agua relativamente diluida en los que se favorecería la precipitación de las lutitas sepiolíticas (Webster y Jones, 1994; Hillier, 1995). Este contexto sedimentario de cuerpos de agua alimentados principalmente por aportes subterráneos representaría un entorno pantanoso (*wetlands*) (Dunagan y Turner, 2004), en clima árido o semiárido. Las fuentes se darían pues en un entorno pantanoso-palustre y con desarrollo de calcretas freáticas y pedogénicas. Quizá en una franja bordeando el sistema lacustre de mayores dimensiones que ocuparía zonas más distales.

Secuencia V-2

La secuencia V-2 está formada de base a techo por: 1) cuerpos lenticulares de lutitas sepiolíticas en agregados con arenas; 2) cuerpos tabulares de lutitas esmectíticas verdes (Fig. 7.21) en los que si incluyen niveles finos de carbonatos con mallas de raíces.

Los cuerpos con base irregular representan canales en una llanura de inundación que transportan las lutitas en agregados como carga de fondo (Wright y Marriott, 2007). Estos canales transportarían agregados reciclados de las lutitas sepiolíticas circundantes. Las propiedades expansivas de la sepiolita (Rodríguez-Navarro *et al.*, 1998), la presencia de pequeñas cantidades de esmectitas (muy expansivas) y ciclos de humectación-desecación darían lugar la formación de vertisuelos donde se generarían los agregados. La presencia de canales efímeros en llanuras de inundación es habitual en cuencas de clima árido (Hardie *et al.* 1978).

Las lutitas esmectíticas en niveles tabulares podrían representar una llanura lutítica de margen lacustre con aportes detríticos de esmectitas dioctaédricas que se transformarían parcialmente a trioctaédricas (Domínguez Díaz *et al.*, 1997; Pozo y Casas, 1999). Este ambiente es frecuente en el margen oeste de los lagos del Mioceno medio en la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1989b). Sin embargo, la presencia de esmectitas magnesianas (trioctaédricas) también podría corresponder a procesos de precipitación directa en ambiente palustre Mees (2001). La formación de esmectitas representa condiciones relativamente alcalinas en un clima árido o semiárido (Calvo *et al.*, 1999a), lo que contrasta con la formación de sepiolita, que requiere aguas salobres (Hay *et al.*, 1986, Calvo *et al.*; 1995a).

El desarrollo de vertisuelos en la llanura lutítica esmectítica queda reflejado por los planos con *slikensides*, bioturbación de raíces, agregados de lutitas, cutanes de arcilla (argilanes) y algunos cristales de NFC (Paik y Lee, 1998). Los colores verdes corresponden a condiciones predominantemente reductoras y el techo de color oscuro puede representar la presencia de materia orgánica. La textura brechoide de las lutitas de un ambiente sedimentario similar ha sido interpretada por Hay *et al.* (1986) como resultado de ciclos de hinchamiento-contracción durante periodos de humeado-sequedad, ayudado por la actividad de plantas y el crecimiento de sales en la llanura lutítica. Las mallas de raíces siguiendo planos inclinados representan pseudoanticlinales típicos de los vertisuelos (Allen, 1986; Paik y Lee, 1998). Estas mallas podrían considerarse como calcretas laminares incipientes (Alonso-Zarza, 2003b).

Los niveles finos de carbonato corresponden a calcretas y dolocretas pedogénicas formadas por carbonatación de mallas de raíces desarrolladas en relación a niveles freáticos superficiales (Wright *et al.*, 1988). La mineralogía calcítica o dolomítica de estas costras carbonáticas corresponde a una menor o mayor concentración de magnesio en las aguas freático-vadosas. El aumento de la relación magnesio/calcio en el agua freática puede estar inducido por la formación de calcretas en áreas próximas y la concentración de magnesio del agua puede aumentar por evaporación (Botha y Hughes, 1992). Las dolocretas son habituales en la Unidad Intermedia del Mioceno en esta zona de la cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1995a) y también en otras cuencas terciarias como la del Duero (Armenteros *et al.*, 1995).

La secuencia representa un ambiente de llanura lutítica alcalina con algunos canales que transportan agregados de lutitas como carga de fondo. Algunos periodos de inundación junto con periodos de exposición subaérea posibilitarían el desarrollo de calcretas y dolocretas laminares-freáticas poco potentes. Este ambiente posiblemente corresponde a un contexto de margen lacustre con clima árido o semiárido.

### Secuencia V-3

Secuencia formada de base a techo por: 1) calizas con mallas de raíces; 2) montículos de caliza brechoide y 3) lutitas verdes esmectíticas-paligorskíticas con nódulos de calcita y cambiando a tonos marrones a techo (Fig 7.21).

1) *Calizas con mallas de raíces*: Estas calizas son análogas a las calcretas pedogénicas laminares formadas por finas láminas de carbonato (Wright *et al.*, 1988; Wright, 1989; Alonso-Zarza, 1999; Alonso-Zarza, 2003b). Los niveles que incluyen lutitas entre mallas de raíces bien marcadas corresponderían a estadios más tempranos de desarrollo, mientras que los niveles compactos y homogéneos serían calcretas más evolucionadas y desarrolladas durante un periodo de baja sedimentación más prolongado (Alonso-Zarza, 1999).

Al igual que se ha indicado en las calcretas freáticas-pedogénicas (secuencia V-1) las calcretas con mallas de raíces pueden aparecer en planos de discontinuidad que actúan como barreras hídricas, como ocurre en calcretas recientes (Esteban y Klappa, 1983) asociadas al contacto entre un horizonte rico en carbonato y la roca infrayacente menos permeable. Wright *et al.* (1988) también describen calcretas laminares desarrolladas sobre niveles relativamente impermeables de *hardpan*. Los nódulos y niveles con base neta formados por caliza micrítica más compacta y homogénea podrían corresponder al desarrollo de pequeños cuerpos de agua con acumulación de carbonato (Alonso-Zarza, 2003b).

En algunos casos los rasgos observados (niveles compactos finos y bases netas) y la interpretación previa de la existencia de paleoniveles freáticos superficiales (secuencias V-1) hacen pensar que la precipitación de carbonato se produjo también en relación a un nivel freático superficial. Wright *et al.* (1988) describen “calcretas laminares de la zona de ascenso capilar” en sustratos blandos que se forman por la actividad de raíces de plantas hidrófilas incluidas en o justo por encima de un nivel freático muy superficial de ambiente palustre o lacustre somero. Por lo que esta facies podría considerarse como calcretas pedogénico-freáticas.

La presencia de macro y microporosidad en forma de conductos interconectados (con relleno lutíticos en los macroporos) se puede interpretar como zonas de circulación de fluidos a través de los niveles carbonáticos durante periodos más húmedos, de forma similar a lo propuesto por Hay *et al.* (1978). Por lo tanto aunque la influencia de la actividad de las plantas en la precipitación del carbonato es clara, algunas características de los niveles compactos con mallas de raíces los hace también equiparables a los niveles masivos con estructura vesicular de carbonatos precipitados a partir de flujos laterales de agua freática subsuperficial descritos por Mack *et al.* (2000).

Las mallas se desarrollan generalmente en horizontal pero la presencia de *slikensides* previos, que actúan como planos de circulación preferente de fluidos, da lugar a mallas



inclinadas. Por otro lado las mallas de raíces subverticales y raíces aisladas que generan las irregularidades de la base corresponden al descenso de las raíces de plantas hidrófilas hacia los niveles freáticos (Wright *et al.*, 1988) más bajos durante periodos secos. Las lutitas vedes con mallas subverticales representarían pues periodos con una mayor tasa de sedimentación seguidos de periodos más secos y desarrollo de vertisuelos y mallas

Los cementos de calcita esparítica se formarían en condiciones freáticas durante periodos de ascenso del nivel freático y relativamente menor sobresaturación de las aguas en calcita que durante la formación de micrita. Las zonas nodulares con cementos de calcita en una red de fracturas tridimensional (*boxwork*) se han interpretado como estructuras de tipo “septaria” de origen edáfico (Freytet y Plaziat, 1982).

2) *Montículos de caliza brechoide*: Las observaciones de campo (niveles de lutita más finos, con el techo más alto y con estructura columnar y nódulos de carbonato deformados encima de los montículos) apuntan a que los montículos de caliza brechoide representan montículos formados dentro del sedimento y con posterioridad a la edafización de las lutitas suprayacentes. Posiblemente originados por la filtración (*seepage*) de agua freática hacia la superficie, este modelo ya ha sido propuesto en esta zona por Calvo *et al.* (1995b) y más recientemente en el área al Sur de Cerro Batallones (columna de Valdeinfierno) por Pozo *et al.* (2006).

Los cuerpos lenticulares de la base de los montículos podrían corresponder a la calcitización en los pseudoanticlinales de vertisuelos lutíticos en una etapa previa al desarrollo de los montículos. La forma de ‘v’ invertida de los cuerpos carbonáticos de la base podría representar estructuras tipo *tepee* formadas por el empuje de un flujo ascendente de agua freática muy cerca de la superficie de sedimentación (Leslie *et al.*, 1992) durante las primeras fases de formación de los montículos.

Los montículos son el resultado de la precipitación desplazante de carbonato (originando los planos irregulares con estrías tipo *slikensides*) en los puntos de filtración de agua freática hacia la superficie. El mecanismo sería similar al considerado por Hay *et al.* (1986) para las “brechas de caliche” del desierto de Amargosa (EE.UU), que se forman en la superficie del nivel freático o en la banda de ascenso capilar. La textura brechoide de los montículos puede reflejar, además del crecimiento desplazativo, ciclos de humedad-sequedad alternantes durante la precipitación de carbonato.

Otras zonas donde han sido considerados modelos similares son los propuesto por Mann y Horwitz (1979) en Australia o Hay y Stoessel (1984) en la Cuenca Amboseli (Kenia). En el primer caso la evaporación del agua freática concentra y hace precipitar el carbonato en forma de nódulos. La continuada evaporación haría precipitar nuevos nódulos debajo de los anteriores, contribuyendo a su brechificación. En el segundo la formación montículos de dolomita brechoide deforma la sepiolita suprayacente y su formación es también consecuencia de la precipitación en el nivel freático, o justo por encima, debido a la evaporación preferentemente bajo fracturas de la sepiolita.

La porosidad interconectada de las calizas puede representar conductos de flujo de agua freática. Según Rosen y Coshell (2004) es bastante posible que el agua freática sea responsable de procesos de carbonatación, ya que contiene elementos importantes para la

formación de carbonato. Aunque estos autores tratan la formación de tobas, en nuestro caso los fluidos podrían ser responsables de la formación de micrita de forma similar. Una prueba a favor de la participación de este mecanismo de calcitización serían la sedimentación interna y las zonas de micrita más compacta descrita alrededor de los poros. Rosen y Coshell (2004) también consideran que en cuencas topográfica y/o hidrológicamente cerradas de zonas áridas las entradas de aguas freáticas son esenciales en la formación de montículos de carbonato. Por otro lado el aporte de agua podría estar influido por el ascenso desde niveles inferiores a favor de las fracturas presentes en estas facies (descritas en el capítulo 6).

3) *Lutitas verdes esmectíticas-paligorskíticas*: Estas lutitas con nódulos de calcita del techo de las secuencias representan procesos edáficos similares a los descritos en la secuencia V-1.

En conjunto la secuencia V-3 representaría una llanura lutítica alcalina (esmectítica) de margen lacustre en la que se desarrollan calcretas laminares poco maduras que pudieron estar, al menos en algunas zonas o momentos, vinculadas a la presencia de un nivel freático superficial. Por encima de ellas y con posterioridad al final de la sedimentación lutítica y tras el inicio de los procesos edáficos en las lutitas se produce el crecimiento desplazativo de los montículos de caliza brechoide, posiblemente como consecuencia de la filtración de agua freática hacia la superficie (*seepage*).

#### Secuencia V-4

Esta secuencia está formada de base a techo por: 1) lutitas esmectíticas verdes en las que se incluyen; 2) carbonatos con mallas de raíces en niveles finos compactos; 3) carbonatos nodulares con estructura columnar y 4) lutitas esmectíticas de color marrón rojizo, con estructura columnar y abundantes rizolitos verticales muy finos (Fig 7.21).

La secuencia representa zonas de superposición de los procesos interpretados en las secuencias anteriores. Corresponde a una llanura lutítica esmectítica con vertisuelos y formación de calcretas-dolocretas laminares, posiblemente influidas por la presencia de niveles freáticos superficiales. Los niveles freáticos quedarían marcados también por los cementos de calcita que originan estructuras de tipo septaria (Freytet y Plaziat, 1982). Los carbonatos laminares dan paso a carbonatos nodulares-columnares que representan paleosuelos poco maduros (estadio III de Gile *et al.*, 1966) y cuyo mecanismo de formación sería similar al propuesto en las calcretas columnares de la secuencia V-1, con precipitación de carbonato en el interior de los microaltos de los vertisuelos (Kovda *et al.*, 2003). Sin embargo las ondulaciones del techo de los carbonatos están aquí más marcadas que en las calcretas incluidas en sepiolita, quizá debido a que se forman en relación a vertisuelos esmectíticos, con mayor capacidad de expansión-contracción que la sepiolita.

Las estructuras columnares gruesas tendrían una influencia edáfica similar a la estructura nodular-columnar interpretada anteriormente. Estarían originadas por la presencia de raíces o grupos de raíces más gruesos (Freytet y Plaziat, 1982; lámina 31) que podrían penetrar a favor de las fracturas propias de las microdepresiones de los vertisuelos (Paik y Lee, 1998).

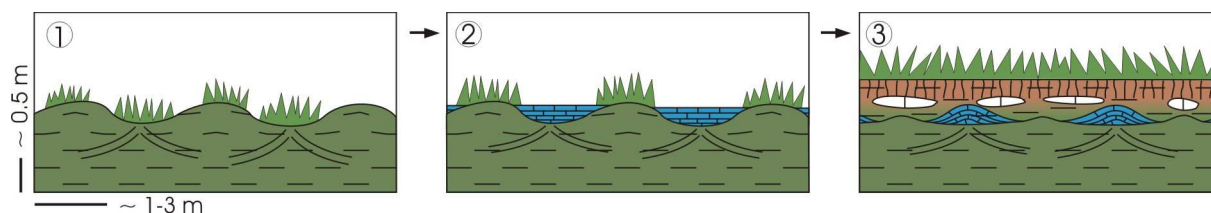
En Valdeinfierno Pozo *et al.* (2005 y 2006) interpretan estos niveles en relación a surgencias freáticas en un ambiente de margen lacustre. Es muy posible que estas surgencias sean responsables o estén relacionadas con la presencia de niveles freáticos superficiales. La composición calcítica o dolomítica de los carbonatos edáficos correspondería, como se ha indicado en la secuencia V-2, a la variación de la concentración de magnesio en las aguas vinculadas a su formación.

### Secuencia V-5

Esta secuencia está formada de base a techo por: a) lutitas esmectíticas verdes; b) montículos de caliza tableada, homogénea en la base y granular a techo y c) lutitas esmectíticas marrones con nódulos de caliza (Fig 7.21).

Las esmectitas verdes con marcados *slikensides* corresponden a una llanura lutítica con vertisuelos (ver secuencia V-2). Las lutitas incluidas entre los montículos de calizas tableadas podrían corresponder a los microaltos de los vertisuelos. Las calizas tableadas se interpretan como la superposición de varios niveles finos de carbonatos palustres formados en las depresiones de los vertisuelos (*gilgais*; Fig. 7.22). Las calizas más homogéneas de la parte inferior de los montículos representarían charcas con escasos periodos de exposición subaérea y las calizas intraclásticas-granulares de techo corresponderían a desecaciones más frecuentes (Alonso-Zarza, 2003b).

Las charcas del medio palustre estarían alimentadas por aportes superficiales, aunque los procesos de filtración de agua observados en este ambiente plantean la posibilidad de que aguas subterráneas alimentaran las charcas (al menos parcialmente) durante periodos húmedos. La filtración de agua estaría favorecida por la fracturación típica en los microbajos de los vertisuelos (Kovda *et al.*, 2003). La morfología de ‘v’ invertida podría explicarse, si consideramos la existencia de aportes de agua subterránea, debido al empuje del agua ascendente, dando lugar al desarrollo de *tepees* (Leslie *et al.*, 1992), de forma análoga a lo descrito anteriormente en la secuencia V-3. La filtración de agua freática favorecería la precipitación de carbonato en relación a las mallas de raíces observadas, lo que también contribuiría al desarrollo de los montículos.



**Fig 7.22.** Esquema de formación de los montículos de caliza estratificados incluidos en las secuencias V-5: **1)** Desarrollo de gilgais en vertisuelos de llanura lutítica alcalina con esmectitas; **2)** Precipitación de caliza en cuerpos de agua en las microdepresiones del vertisuelo; **3)** Continuación de la sedimentación, compactación de las lutitas, desarrollo de nódulos de carbonato edáfico y de las estructuras *tepee*.

La secuencia representaría pues una llanura lutítica esmectítica alcalina con ciclos de humedad-sequedad que dan lugar a *gilgais*. En los microbajos del vertisuelo se forman, durante periodos relativamente más húmedos, charcas con precipitación de carbonato y con formación de carbonato edáfico en relación a mallas de raíces. Posiblemente alimentadas en parte por aportes de agua freática. A techo de las secuencias se observa un aumento de los periodos de exposición y formación de nódulos edáficos de calcita, resultado de una

disminución de la sedimentación y ligera estabilización de la llanura lutítica. Durante esta etapa de menor sedimentación se producirían las estructuras de tipo *tepee* (Fig 7.22). Es posible que este ambiente corresponda al margen de un sistema lacustre somero y extenso.

### **7.3.2. Asociación de facies VI: Ambientes palustre y lacustre con rasgos kársticos**

En esta asociación se incluyen ocho facies diferentes vinculadas principalmente al ambiente palustre, pero localmente con facies de ambiente lacustre somero (secuencia VI-1b).

#### **7.3.2.1. Facies**

##### *Lutitas esmectíticas con láminas de arena*

Forman uno o dos niveles intercalados entre las calizas intraclásticas con canales y techo irregular descritas a continuación. Se localizan en el sector de Esquivias y en la columna de Valdeinfierno del sector de Batallones (Fig. 6.1 B). En la columna de Las Campanillas alternan con dolomías (Fig. 6.27).

Las lutitas tienen textura brechoide o laminación horizontal y bioturbación de raíces finas. Están formadas fundamentalmente por esmectíticas dioctaédricas con cantidades significativas de illita y pequeñas proporciones de sepiolita y paligorskita. Una parte menor de las lutitas son granos detríticos de cuarzo y feldespato tamaño arena en proporciones variables. Incluyen conchas de gasterópodos sin fragmentar y suelen presentar planos con *slikensides*.

En las lutitas se incluyen láminas de arena media-gruesa color crema de base irregular. Tienen matriz carbonática escasa. En las arenas es frecuente la bioturbación de raíces que descienden hasta las lutitas y generan la mezcla de sedimento en la zona de contacto. También se han reconocido grietas de desecación con rellenos de arena similar a la de las láminas

##### *Lutitas sepiolíticas laminadas*

Las lutitas sepiolíticas laminadas se han encontrado en la parte alta de la columna de Cerro Batallones (Fig. 6.24, tramo 12) formando un nivel fino de unos 20-30 cm. Se componen fundamentalmente de sepiolita marrón con laminación horizontal submilimétrica en la que se incluyen intraclastos carbonáticos centimétricos o milimétricos muy redondeados y granos de cuarzo de tamaño arena fina y limo. En algunas zonas se reconocen rizolitos carbonáticos de finas mallas de raíces. A diferencia de las lutitas sepiolíticas descritas con anterioridad en esta facies se han encontrado fragmentos de conchas de gasterópodos, protogasterópodos, ostrácodos, algunas diatomeas, fitolitos (en forma de silla de montar y rectangulares con un borde aserrado) y pseudomorfos de lenticulas de yeso cementados por calcita.

##### *Calizas intraclásticas con canales y techo irregular*

Estas calizas alternan con las lutitas esmectíticas con láminas de arena que acabamos de describir; formando dos o tres niveles de 0.5 a 1 m de espesor. Son frecuentes en toda la Zona NW, localizándose en la parte alta de algunas columnas (p. ej. columnas de Cerro

Taragudo, La Cara Este y La Torralba, Valdeinfierno y Las Campanillas). El tramo suelen incluir dos niveles de caliza de espesor métrico separados por las lutitas. En algunos puntos (columnas de Las Campanillas y La Torralba) incluyen nódulos de rocas de la sílice decimétricos y alargados en la horizontal.

Dentro de esta facies se han diferenciado entre: a) niveles tabulares con conchas de gasterópodos y techo muy irregular, en los que se incluyen b) niveles canaliformes.

a) Los niveles tabulares de calizas intraclásticas con conchas de gasterópodos forman niveles de aproximadamente un metro de potencia de color crema o blanco. El techo de los dos niveles que frecuentemente forman el tramo es muy irregular, con irregularidades que pueden tener forma de 'v' de hasta 40 cm de profundidad y bordes subverticales (Fig 7.23). Estas irregularidades están rellenas de las lutitas verdes laminadas con gasterópodos y láminas de arena descritas anteriormente. A techo de los niveles se reconocen además estructuras de pseudomicrokarst (Freytet y Plaziat, 1982).

Se trata de calizas intraclásticas o granulares con clastos generalmente redondeados, entre los que se reconocen pisolitos incluyendo pseudomorfos de lenticulas de yeso. Algunas zonas de un mismo nivel pueden estar recrystalizadas a pseudoesparita. Composicionalmente se trata de calizas micríticas con pequeñas cantidades de esmectitas dioctaédricas, y con paligorskita cerca de la base del nivel inferior (que se apoya sobre lutitas con abundante paligorskita). Incluyen conchas y fragmentos de conchas de gasterópodos, bioturbación de raíces, pseudomorfos de lenticulas de yeso, que en algunos puntos son muy abundantes. Hay porosidad (¿bioturbación de raíces?) y grietas de desecación parcialmente cementadas con esparita. En la columna de Valdeinfierno se ha encontrado un molde que podría corresponder al hueso calcáneo de un rinoceronte (Morales, J. *com. pers.*, 2007).



**Fig. 7.23.** Fotografía de dos niveles de caliza formando un tramo de techo irregular, mientras que la base de las calizas y el techo de las lutitas suprayacente son bastante uniformes. Debajo del tramo se observan calizas nodulares de la asociación de facies V (y lutitas paligorskíticas; ver capítulo 9); encima hay niveles pertenecientes a la asociación de facies VIII incluyendo niveles opalinos más oscuros.

b) Las calizas en niveles con geometría canaliforme son bastante frecuentes incluidos en la parte alta de los niveles descritos anteriormente. Los niveles tienen varios metros de ancho, menos de 50 cm de espesor máximo y base erosiva. Se trata de intramicritas, formadas casi exclusivamente por intraclastos, con frecuentes superficies de erosión. Los intraclastos

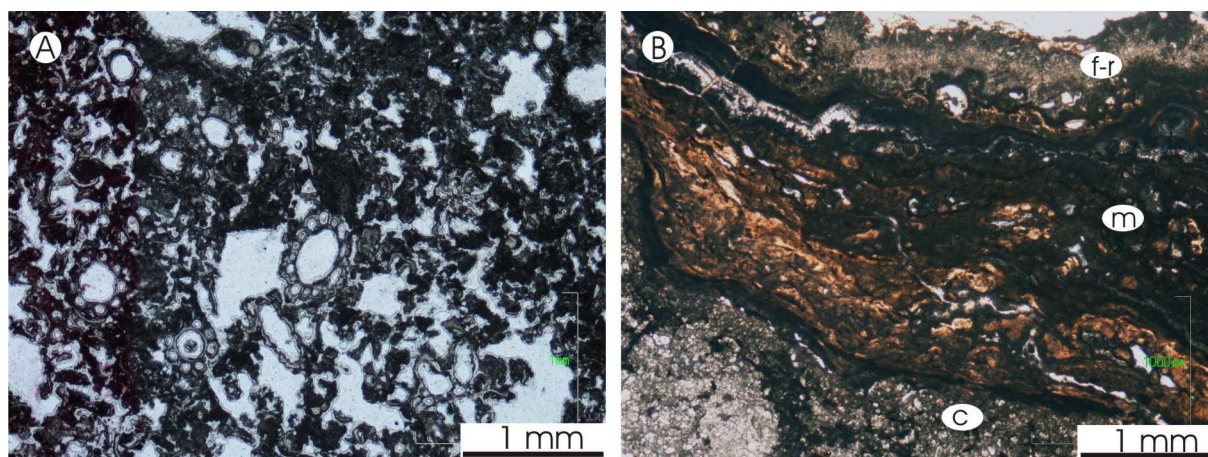


son heterogéneos (desde pocos milimétricos hasta 2-3 cm de largo) y frecuentemente angulosos. Incluyen pseudomorfos de grandes lenticulas de yeso (de hasta 1 cm), zonas con pseudomorfos lenticulares submilimétricos muy abundantes, fragmentos de conchas de gasterópodos y de tallos micríticos de caráceas, ostrácodos y granos angulosos de cuarzo de tamaño arena media a gruesa. Tienen porosidad parcialmente cementada por calcita.

### *Biomicritas brechoides con caráceas*

Esta facies aflora en el sector de Batallones (Fig. 6.1 B), en la parte alta de las columnas de Batallones (niveles 11-13), Mina Velasco (tramo 5) y Valdeinfierno (tramo 10). Se trata de un tramo de 0.5 m de espesor que lateralmente se ha correlacionado con las calizas con canales y techo irregular. Incluyen nódulos aplanados de varios decímetros de largo de rocas de la sílice.

Las biomicritas forman niveles con espesor centimétrico o decimétrico y continuidad lateral métrica o decamétrica. Los niveles están fracturados y ligeramente desplazados, dando lugar a cantos y bloques angulosos o redondeados que dan aspecto brechoide al tramo. Entre los fragmentos se incluyen margas sepiolíticas formadas por láminas submilimétricas de sepiolita y micrita alternantes. Los niveles más potentes suelen ser biomicritas muy ricas en restos de tallos de caráceas con abundantes porosidad (Fig 7.24 A), a veces con rellenos geopetales de limo. Entre las biomicritas se suelen incluir clastos de calizas cristalinas con abundantes pseudomorfos de yeso lenticular muy pequeños. Estos clastos tienen cubiertas y se interpretan como oncolitos, formados por láminas micríticas y láminas de cristales fibroso-radiados de calcita (Fig 7.24 B). En las calizas y en las margas incluidas entre ellas se han encontrado ostrácodos, protogasterópodos y oogonios de caráceas.



**Fig 7.24. A)** Fotomicrografía de biomicrita con abundantes restos de tallos de caráceas. Cerro Batallones. Nícoles paralelos. **B)** Fotomicrografía un clasto de caliza cristalina (c) tapizados con láminas más micríticas (m) y cristales fibroso-radiados de calcita (f-r). Mina Velasco. Nícoles paralelos.

### *Conglomerados calcáreos*

Los conglomerados calcáreos forman el nivel inferior del tramo calizas-lutitas en algunos puntos del sector de Esquivias (p. ej. columna de Cerro Taragudo, Fig. 6.28). Cuando el tramo infrayacente es totalmente síliceo, la parte inferior de este nivel también lo es. En la parte superior puede incorporar nódulos síliceos decimétricos. La base es irregular sobre lutitas paligorskíticas (capítulo 9) e incluye cantos blandos angulosos de las lutitas



infrayacentes. Se trata de conglomerados con granoselección positiva matrizsoportados de cantos subangulosos a subredondeados de caliza con muy baja selección. El centil es de 10 cm. Los cantos están formados por caliza micrítica intraclástica con grietas de desecación circungranulares, ostrácodos y abundantes tallos y oogonios de caráceas. Se han encontrado frecuentes fitolitos, principalmente con forma de silla de montar, y granos detríticos de cuarzo de tamaño arena.

#### *Calizas micríticas con diatomeas y estructuras de colapso*

Se han reconocido también en el sector de Batallones (Fig. 6.1 B) por encima de las lutitas sepiolíticas laminadas descritas anteriormente. Se trata de un nivel de 30 cm de espesor formado por grandes bloques y cantos de caliza con porosidad debida a bioturbación de raíces y algunos moldes de posibles lenticulas de yeso milimétricas. Incluyen grandes nódulos métricos aplanados en horizontal de rocas de la sílice. A techo de estas calizas se desarrolla la estructura de colapso de tamaño métrico que da lugar al yacimiento de Batallones 7 y quizá también los restantes yacimientos del Cerro de los Batallones.

Se trata de calizas micríticas de dureza media con textura intraclástica. En microscopía óptica se observa que están compuestas por clastos micríticos y clastos lutíticos con envueltas micríticas. Son frecuentes los planos internos irregulares y tienen abundante porosidad cementada por esparita. Incluyen pseudomorfos de lenticulas de yeso pequeñas (50  $\mu\text{m}$  a varios milímetros) formados por calcita esparítica junto a conchas de ostrácodos y diatomeas calcitizadas relativamente grandes (de unas 50  $\mu\text{m}$ ).

#### *Dolomicritas con sepiolita*

En el sector del Cerro Batallones, los niveles 1 de la columna de Valdeinfierno y 3 de Las Campanillas son niveles tabulares de base y techo plano y 0.5-1 m de espesor. Están formados por dolomicritas masivas de colores crema. En Valdeinfierno pasan lateralmente a dolomicritas con sepiolita de color marrón anaranjado con estructura nodular-columnar. Incluyen nódulos silíceos de color marrón algo más oscuros que la roca caja y alargados en la horizontal de hasta 1 m de largo.

En las dolomicritas se ha reconocido pseudomicrokarst en la parte alta de los niveles. Tienen textura intraclástica o granular (Alonso-Zarza, 2003a), con clastos de dolomicrita redondeados de tamaño milimétrico y baja selección. Incluyen bioturbación de raíces finas, pseudomorfos de lenticulas de yeso y grietas de desecación. Todos estos rasgos pueden permanecer huecos o cementados por calcita. En las zonas más pobres en sepiolita están formadas por un 80-95% de dolomita, con pequeñas cantidades de calcita y sepiolita. Esta última formando cutanes alrededor de los clastos incluidos en el pseudomicrokarst.

#### *Dolomicritas masivas karstificadas*

El nivel 6 de la columna de Las campanillas se compone de dolomicritas masivas en niveles de hasta 1 m, intercaladas entre niveles finos de lutitas. Incluyen nódulos alargados de rocas de la sílice. El nivel está afectado por procesos de karstificación que dan lugar a huecos irregulares alargados horizontalmente con relleno lutítico que incluye venas de calcita esparítica. Las dolomicritas tienen textura intraclástica, con algunos pseudomorfos de

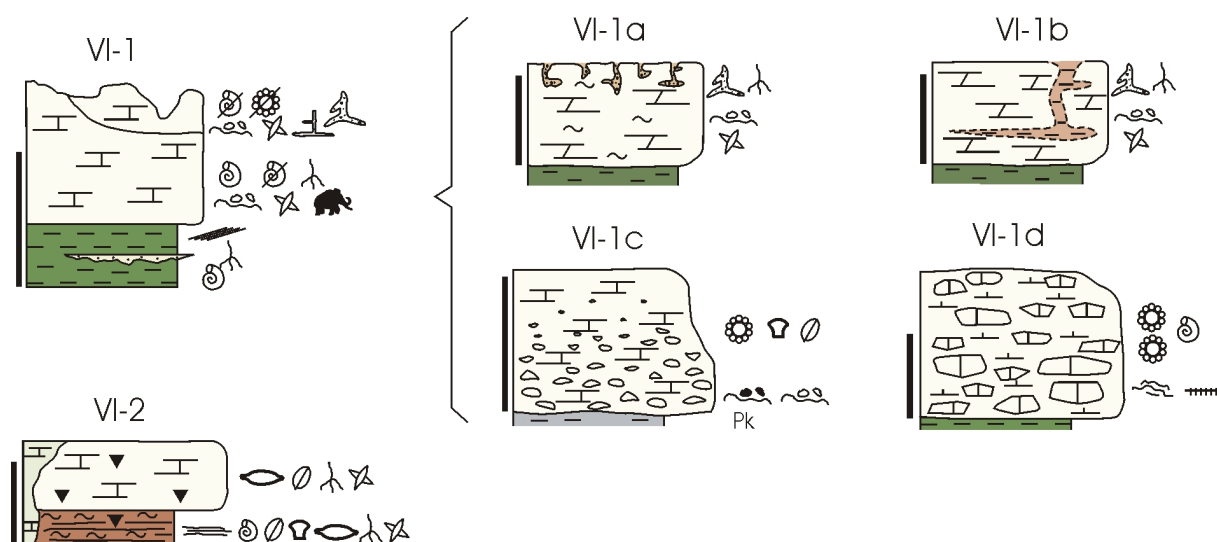
pequeñas lenticulas de yeso, clastos lutíticos y escasos restos fósiles.

### 7.3.2.2. Secuencias sedimentarias

#### Secuencias VI-1

La secuencia VI-1 se forma, de base a techo, de: 1) lutitas esmectíticas con láminas de arena; 2) calizas con gasterópodos y techo irregular; 3) intramicritas canaliformes (Fig 7.25).

Las lutitas corresponden, como ya se ha interpretado en la secuencia V-2, a una llanura lutítica alcalina de clima árido con aportes detríticos de esmectitas dioctaédricas durante periodos de inundación. Las láminas de arena corresponden a periodos de avenidas más importantes que generan sedimentación en manto, correspondería a las “*sheetwashed mudflats*” de (Hardie *et al.*, 1978).



**Fig 7.25.** Secuencias sedimentarias descritas para el ambiente palustre-lacustre somero con rasgos kársticos. Interpretación en el texto. Pk = paligorskita > 80%. La escala es 1 m, salvo en VI-1d y VI-2 que es 0.5 m.

Las calizas con gasterópodos representan calizas palustres (Alonso-Zarza, 2003b) de agua dulce similares a las de las secuencias I-1b y I-2a. En periodos de exposición prolongados se generan procesos de disolución superficial del carbonato por aguas de escorrentía, estos procesos serían similares a los descritos en la formación de un exokarst en algunos puntos en los carbonatos del techo de la Unidad Intermedia (Cañaveras, 1994).

Los niveles canaliformes representan zonas dentro del sistema palustre con cierto gradiente topográfico, que da lugar a la formación de canales de base erosiva. Estos canales son frecuentes en sistemas palustres (Alonso-Zarza y Calvo, 2000) y también han sido interpretados en las secuencias I-2 de la Zona NE como canales que cuando son abandonados se rellenan con los intraclastos que transportan.

La secuencia refleja el paso desde un entorno con sedimentación detrítica y escasa pendiente —con aportes procedentes de las partes distales de abanicos aluviales más próximas al borde de la cuenca— a un sistema palustre bien desarrollado (Ryder *et al.*, 1976) en el que son frecuentes los flujos de agua canalizados que indican drenaje hacia zonas topográficamente más bajas. La secuencia se circunscribiría pues al margen del sistema lacustre instalado en las partes centrales de la cuenca, por lo que cabría la posibilidad de que

en los periodos húmedos existiese una unificación de los distintos cuerpos de agua en un amplio lago somero.

**Secuencia VI-1a** (Fig 7.25): Esta variación de la secuencia VI-1 presenta, apoyado sobre las lutitas esmectítica, un nivel de dolomicritas intraclásticas con sepiolita y pseudomicrokarst a techo. Estas dolomicritas son típicas de ambiente palustre, en ellas la formación de pseudomicrokarst está vinculada a periodos de desecación (Freytet y Plaziat, 1982). La presencia de sepiolita podrían reflejar su precipitación directa desde el cuerpo de agua junto con el barro micrítico, que rápidamente pasaría a dolomicrita, de forma similar a lo interpretado en las dolomías del ambiente palustre carbonático con sepiolita en la Zona NE (secuencia I-1).

**Secuencia VI-1b** (Fig 7.25): Esta subsecuencia incluye dolomías masivas en niveles de hasta 1 m, intercaladas entre niveles finos de lutitas. Las dolomicritas son análogas a las interpretadas como facies de ambiente netamente lacustre poco profundo en esta zona de la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1995a). Estos autores también describen procesos kársticos correspondientes al techo de la Unidad Intermedia de Mioceno. Los procesos de karstificación que afectan a esta facies se tratarán con más detalle en el capítulo 9.

**Secuencia VI-1c** (Fig 7.25): Se caracteriza por tener un término carbonático formado por conglomerados de caliza de base erosiva con granoselección positiva. Los clastos carbonáticos proceden de un sistema palustre de agua dulce (con caráceas) y su acumulación representa condiciones de alta energía, lo que junto a su naturaleza discontinua, nos hace interpretarlos como el relleno relativamente rápido de las zonas de subsidencias puntuales descritas en el capítulo 6 en esta Zona W. La paligorskita de la base de las calizas es incorporada del nivel paligorskítico infrayacente (ver capítulo 9).

**Secuencia VI-1d** (Fig 7.25): En esta variación de la secuencia VI-1 las calizas son biomicritas de caráceas que se interpretan como depósitos de pequeños cuerpos de agua dulce, someros y bien oxigenados. Estos cuerpos presentan características similares a las charcas palustres descritas por Arenas *et al.* (2000) en la Cuenca del Ebro. Los cuerpos de agua pudieron formarse en zonas de mayor subsidencia (en el capítulo 6 se han descrito estructuras que pueden responder a estos procesos), en donde los aportes de agua freática a través de fuentes participaran en su formación de forma análoga a lo descrito por Arenas *et al.* (2000). Esta idea se apoyan en las similitudes que presenta el contexto sedimentológico estudiado por estos autores con el aquí descrito y los procesos de surgencias freáticas descritos anteriormente en las secuencias V-1bis y V-3.

Los rellenos geopetales de limos carbonáticos reflejan sedimentación interna en ambiente vadoso. Las estructuras de tipo estromatolítico por su parte representan tapices microbiales (Leslie *et al.*, 1992) o de algas cianofíceas (Arenas *et al.*, 2000) en cuerpos de agua someros. Esta subsecuencia correspondería pues a cuerpos de agua dulce y bien oxigenada con precipitación carbonática.

### Secuencia VI-2

Está formada de base a techo por: 1) lutitas sepiolíticas laminada y 2) calizas micríticas con diatomeas y que a techo presentan el desarrollo de estructuras de colapso

métricas (Fig 7.25).

Las lutitas corresponden a la precipitación bajo lámina de agua de la sepiolita, con etapas de desecación y desarrollo de vegetación herbácea, indicada por la presencia de fitolitos (Piperno, 2006). Los rizolitos reflejan un entorno palustre, de forma similar a lo interpretado en la secuencia V-1. Las calizas con diatomeas y ostrácodos indican condiciones palustres con cuerpos de agua dulce. Algunas de las características petrológicas de estos carbonatos (p. ej. zonas de micrita homogénea) son similares a las interpretadas en la secuencias tipo V-3 como propios de calcretas.

Esta subsecuencia se caracteriza por la ausencia de aportes detríticos, lo que podría representar una zona del entorno palustre protegida de estos aportes. La secuencia también representa el entorno en el que se formaron las cavidades que se tratarán en la asociación de facies IX.

### **7.3.3. Asociación de facies VII: Ambiente fluvial**

#### **7.3.3.1. Facies**

##### *Lutitas arenosas*

Se encuentran en la parte alta de la columna de Valdeinfierno y Cerro Taragudo. En este último punto se han encontrado en relación a esta facies niveles irregulares, bastante continuos y de hasta un metro de espesor de rocas de la sílice. Forman niveles tabulares de menos de un metro de espesor de lutitas arenosas verdes con abundantes detríticos (en torno al 30%) con muy baja selección y desde limo a grava fina. La fracción arcillosa se compone de sepiolita y esmectitas en cantidades variables. Los granos son principalmente de cuarzo y feldespato con algunas micas.

##### *Gravas*

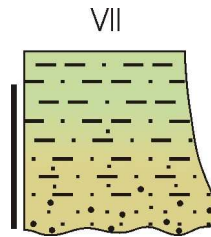
Las gravas forman niveles centimétricos de base erosiva con granoselección positiva, y están incluidas en las lutitas arenosas que acabamos de ver. Son de color verde amarillento. La mayoría de los granos son de cuarzo y feldespato, con pequeñas cantidades de mica. Los granos esqueléticos forman alrededor del 40% de la roca, tienen selección muy baja, desde tamaño limo a grava media (centil próximo a 6 mm). La redondez es de angulosa a redondeada.

A techo del tramo detrítico formado por estas dos facies en el afloramiento de Valdeinfierno hay un nivel arenoso con rizolitos de calcita y endurecido por la presencia del carbonato.

#### **7.3.3.2. Secuencia sedimentaria**

##### *Secuencia VII*

Están formadas de base a techo por: 1) gravas con base erosiva que pasan a 2) lutitas con arenas (Fig 7.26).



**Fig 7.26.** Secuencia sedimentaria descrita para el ambiente de llanura lutítica fluvial. Interpretación en el texto. La escala corresponde a 1 m.

Esta secuencia refleja sedimentación en un entorno fluvial, con cuerpos de agua someros y anchos, posiblemente de flujo en manto, en los que se transportan gravas en momentos más húmedos. Los escasos signos de vegetación y desarrollo de suelos reflejan un medio dinámico, con baja estabilidad sedimentaria. Estos depósitos se desarrollan en una llanura de inundación fluvial con arenas en la que posiblemente la sedimentación se produce de forma episódica durante tormentas. Están escasamente representados (sólo en las columnas de Valdeinfierno y Cerro Taragudo) por lo que podrían corresponder a una franja relativamente estrecha. La secuencia se considera representativa de la Unidad Superior del Mioceno en la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.* 1989c).

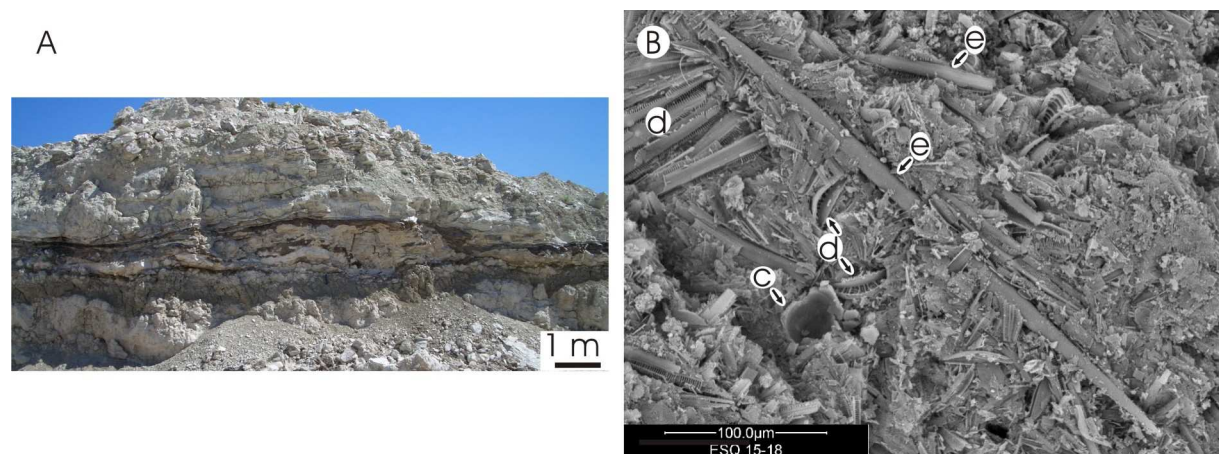
### 7.3.4. Asociación de facies VIII: Charcas diatomíticas

#### 7.3.4.1. Facies

##### Margas brechoides

Intercalados con los nieles anteriores son frecuentes los niveles de margas de color verde claro con textura brechoide formada por cantos blandos lutíticos incluidos en una matriz margosa.

Las margas brechoides se han encontrado en el afloramiento de La Torralba y se forman por clastos calcíticos y lutíticos incluidos en una matriz calcítico-arcillosa. Pueden formar cuerpos tabulares de espesor decimétrico y niveles de morfología lenticular, con un metro de espesor máximo que rápidamente se acuñan y desaparecen, en los que se incluyen clastos de hasta más de 10 cm. En ambos tipos se incluyen nódulos de rocas de la sílice alargados en la horizontal y de formas muy irregulares de aspecto replegado (Fig. 7.27 A).



**Fig. 7.27. A)** Fotografía de los cuerpos lenticulares de magas brechoides rodeados por rocas opalinas más oscuras. **B)** Imagen de MEB donde se observan abundantes diatomeas (d) formando racimos o fragmentos dispersos. Entre ellas hay espículas (e) y crisofitas (c). Afloramiento Cristina Norte.

Los niveles tabulares están formados por clastos subcentimétricos redondeados. Los niveles lenticulares incluyen clastos angulosos y heterogéneos, donde los clastos más grandes se agrupan hacia uno de los extremos y la base mientras. En las zonas de clastos más pequeños (de ambos tipos de niveles) se han reconocido planos inclinados con superficies estriadas. Composicionalmente tienen alrededor del 60% de calcita y un 40% de filosilicatos y pequeñas proporciones de granos detríticos de cuarzo y feldespato. En la fracción arcillosa predominan las esmectitas dioctaédricas con cantidades menores de sepiolita y paligorskita.

#### *Calizas diatomíticas y con opérculos de gasterópodos*

Esta facies se encuentra en algunos puntos del sector de Esquivias (p. ej. columna de La Torralba, Fig.6.31) formando la parte alta y el techo de la secuencia aflorante en el sector. Se han distinguido dos subfacies: a) calizas diatomíticas laminadas y b) calizas con opérculos de gasterópodos. Ambas subfacies aparecen en puntos donde los niveles están plegados o fracturados debido a las estructuras de subsidencia locales descritas en el capítulo 6. También en las dos subfacies se incluyen frecuentes nódulos silíceos alargados en la horizontal (Columna de La Torralba; Fig. 6.31)

a) Las calizas diatomíticas forman niveles blandos y tabulares de 20-40 cm de potencia con una continuidad lateral de varias decenas de metros en alternancia con las margas brechoides. En lateral los niveles se acuñan, dando paso a las lutitas y margas descritas más abajo. Presentan laminación milimétrica o centimétrica irregular (no rítmica) en la que alternan láminas más carbonáticas con láminas más lutíticas y ricas en materia orgánica. Lateralmente las láminas son discontinuas y desaparecen en pocos metros, dando lugar una serie de láminas y capas muy finas amalgamadas. Es frecuente que los niveles estén endurecidos por la presencia de sílice (ópalo y cuarzo) que resalta la laminación, con los niveles lutíticos más oscuros y los micríticos más claros.

En las láminas más lutíticas son muy abundantes los restos biosilíceos (formados de ópalo-A.). Entre estos restos predominan las frústulas de diatomeas (aisladas o en racimos), en menor medida hay espículas de esponjas y, más escasamente, crisofitas (Fig. 7.27 B). Las diatomeas tienen tamaños próximos a las 50  $\mu\text{m}$  y se reconocen distintas especies. En las láminas más carbonáticas (micríticas) hay abundantes conchas de gasterópodos aplastadas por la compactación, junto con escasos oogonios de caráceas y ostrácodos.

b) las calizas con opérculos de gasterópodos forman niveles finos de calizas blandas de color marrón claro de 10-20 cm de espesor, que se apoyan en *onlap* sobre el techo de las margas brechoides. Tienen textura brechoide con intraclastos pequeños (milimétricos) y con distintos colores. Incluyen abundantes opérculos de gasterópodos y fragmentos de conchas, así como un 15% de granos detríticos de arena fina de cuarzo y feldespato. Contienen cantidades significativas de aragonito (un 10% en DRX) que compone las conchas de los gasterópodos.

#### 7.3.4.2. Secuencia sedimentaria

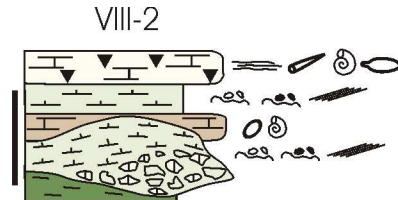
##### *Secuencia VIII*

Esta secuencia está formada de base a techo por: 1) margas brechoides en cuerpos



lenticulares; 2) calizas con abundantes opérculos de gasterópodos; 3) margas brechoides en cuerpos tabulares y 4) calizas diatomíticas laminadas (Fig. 7.28).

Las margas brechoides en cuerpos lenticulares se interpretan como resultado de flujos densos de barro, similares a las estructuras de tipo *slump* sinsedimentario descritas en la Zona NW (Fig. 6.6) y quizá vinculados a subsidencias muy localizadas debido, al igual que en la secuencia siguiente, a procesos halocinéticos de disolución de sales (Gutiérrez *et al.*, 2008).



**Fig. 7.28.** Secuencia sedimentaria de charcas diatomíticas. Interpretación en el texto. La escala corresponde a 1 m.

Los niveles ricos en opérculos se sedimentan sobre las margas brechoides de *slump* y reflejan condiciones específicas de sedimentación, con flujos de agua de baja energía que acumula los opérculos, posiblemente en función de sus características hidrodinámicas (planos y con baja densidad). Estos niveles pueden por tanto reflejar cuerpos de agua con gasterópodos y acumulación preferente de los opérculos.

Las margas tabulares brechoides representan procesos de brechificación vinculados a los mismos procesos de subsidencia locales que generan los *slumps*.

Las asociaciones de diatomeas y otros organismos biosilíceos de las calizas diatomíticas reflejan cuerpos de agua de baja salinidad-alcalinidad (Pozo y López, 2004). Estas facies también han sido interpretadas por Bellanca *et al.* (1992) como indicativas de un ambiente lacustre con aguas diluidas.

El conjunto de las características mineralógicas y texturales en las facies de esta secuencia pueden considerarse indicativas de un sistema lacustre somero de aguas tranquilas desarrollados en los puntos de subsidencias locales inducidas por la disolución de sales infrayacentes. El afloramiento de estas facies en zonas pequeñas bien delimitadas (Pozo y López, 2004) podría ser un reflejo de estos procesos, bien localizados y relativamente continuos en el tiempo, similar a lo interpretado a continuación en la secuencia IX.

### 7.3.5. Asociación de facies IX: rellenos de cavidades de colapso

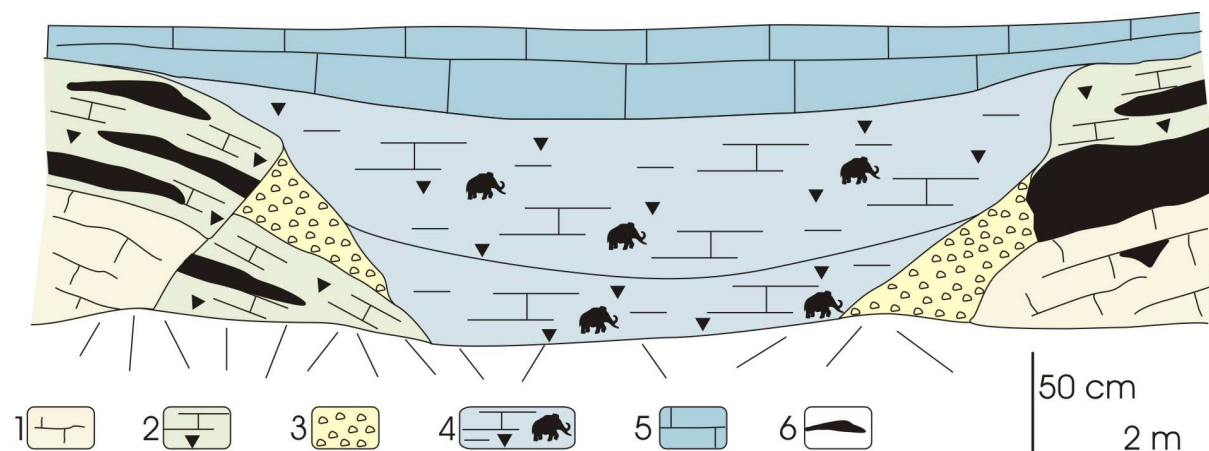
En la columna de Cerro Batallones se han descrito cavidades de hasta 7 m de profundidad con rellenos heterogéneos que constituyen yacimientos de vertebrados miocenos del Vallesiense superior, equivalente a la zona MN 10 y a la biozona local J (Morales *et al.*, 2000). Las facies descritas aquí corresponden a la parte superior del yacimiento Batallones 7 (Fig 7.29).

#### 7.3.5.1. Facies

##### Cuñas de conglomerados carbonáticos

Las cuñas de conglomerados carbonáticos asociados a los bordes de las cavidades

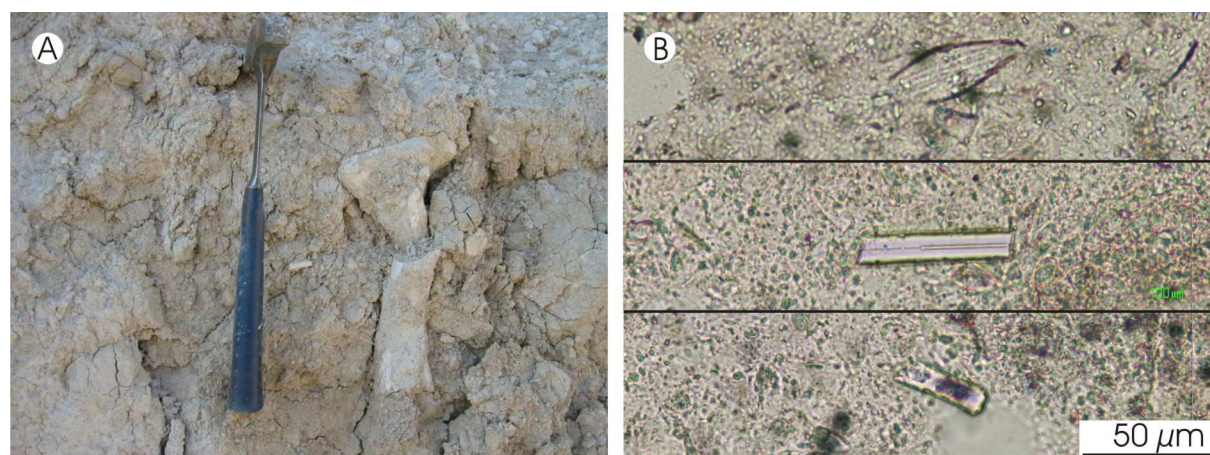
están formadas por grava fina con planos de estratificación inclinados. Los cantos se componen de la misma caliza que forman los bordes de la cavidad. También pueden incluir grandes bloques angulosos métricos de rocas de la sílice.



**Fig 7.29.** Esquema de la distribución de facies en la parte superior de la cavidad que forma el yacimiento de Batallones-7. Leyenda: 1) Biomicroritas brechoides con caráceas y lutitas sepiolíticas laminadas a techo; 2) calizas micríticas con diatomeas en las que se desarrolla la estructura de colapso; 3) cuñas de conglomerados carbonáticos; 4) calizas lutíticas masivas con diatomeas y restos de macrovertebrados; 5) calizas tableadas; 6) rocas de la sílice.

### Calizas lutíticas masivas con diatomeas y macrovertebrados

Las calizas lutíticas con diatomeas y restos de macrovertebrados forman niveles blandos, de aspecto homogéneo y potencia decimétrica. Hacia los bordes de la cavidad se acúan y se apoyan en contacto de tipo *onlap* sobre las cuñas de conglomerados carbonáticos y sobre las calizas micríticas con diatomeas y estructuras de colapso de la asociación de facies VI. En algunos puntos se han observado ripples de oscilación ligeramente asimétricos. Tienen cantidades significativas de sepiolita (hasta un 20%) y otros filosilicatos. Incluyen restos de macrovertebrados (Fig. 7.30 A; Morales *et al.*, 2000) además de abundantes diatomeas, fitolitos de varios tipos (en forma de silla de montar y rectangulares de borde aserrado entre otros) y fragmentos de espículas de esponjas silíceas (Fig. 7.30 B).



**Fig. 7.30.** Calizas lutíticas masivas con diatomeas y restos de macrovertebrados relleno el yacimiento de Batallones-7. **A)** Fotografía de un hueso largo de macrovertebrado. Martillo para escala. **B)** Fotomicrografías de restos biosilíceos, de arriba a abajo son: diatomea, fragmento de espícula de esponja y fitolito rectangular de bordes aserrados (la zona oscura corresponde al núcleo celular). Nícoles paralelos.

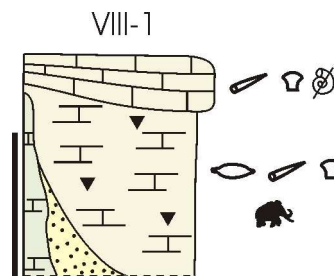
### Calizas tableadas

Las calizas tableadas están ligeramente más endurecidas que la facies anterior. En la parte central se apoyan sobre las calizas lutíticas masivas con diatomás y macrovertebrados y hacia los lados están en *onlap* sobre las calizas micríticas con diatomeas y estructuras de colapso. Tienen intraclastos y cantos blandos de sepiolita, además de fitolitos y fragmentos de posibles conchas de gasterópodos. Las diatomeas son escasas. La presencia de filosilicatos ronda el 15% y son fundamentalmente sepiolita, posiblemente concentrada en los intraclastos. En algunos poros hay cementos de calcita.

#### 7.3.5.2. Secuencia sedimentaria

##### Secuencia IX

Esta secuencia está formada por los sedimentos del relleno de las cavidades descritas en el Cerro Batallones (Pozo *et al.*, 2004). De base a techo se han reconocido: 1) cuñas de conglomerados carbonáticos; 2) calizas masivas con diatomeas y macrovertebrados y 3) calizas tableadas con diatomeas escasas (Fig. 7.31).



**Fig. 7.31.** Secuencia sedimentaria descrita para el relleno de cavidades. Interpretación en el texto. La escala corresponde a 1 m.

Los conglomerados carbonáticos representan coluviones formados en el interior de las cavidades por desprendimiento de material de las paredes. Las calizas masivas con macrovertebrados representan la caída de material y de animales en el interior de las cavidades (Pozo *et al.*, 2004; Morales *et al.*, 2000). Las calizas con diatomeas corresponden a condiciones lacustres someras similares a las interpretadas en la secuencia VIII (Pozo y López, 2004).

Esta secuencia representa la parte superior del relleno de las cavidades de colapso desarrolladas a techo de las calizas micríticas con diatomeas de la asociación de facies VI. La formación de las cavidades (Pozo *et al.*, 2004) podría estar originada por procesos de subsidencia sinsedimentaria muy localizados y rápidos, quizá de tipo dolina, similares a los descritos por Gutiérrez *et al.* (2008) originados por la disolución de yesos infrayacentes.

#### 7.3.6. Modelo sedimentario

La sedimentación en la Zona W se produce en un contexto general similar al expuesto anteriormente para la Zona NW; corresponde a las partes más distales de abanicos aluviales y su franja de interferencia con el sistema lacustre instalado en zonas centrales de la cuenca (ver Fig. 7.16 A). Aunque aquí, como hemos visto, las asociaciones de facies son diferentes y las relaciones geométricas de facies más complejas, por lo que haremos un análisis más profundo

de los ambientes sedimentarios.

Los sedimentos aflorantes pertenecen, en gran medida, a la parte superior de la Unidad Intermedia del Mioceno, reconociéndose también sedimentos de la Unidad Superior.

Durante las últimas etapas de la Unidad Intermedia se desarrollaron una serie de ambientes sedimentarios interrelacionados (Fig. 7.32). En el sector de Batallones y sobre facies de llanura lutítica, se instaló un sistema palustre alcalino con precipitación de sepiolita, surgencias y formación de calcretas (Fig. 7.33). El ambiente palustre con sepiolita da paso hacia el sur (sección de Cerro Taragudo) y hacia el este (sección de Las Campanillas) a un ambiente palustre carbonático con formación de dolomicrita y sepiolita representado en las secuencias sedimentarias VI-1a. Las sepiolitas y las dolomicritas con sepiolita palustres se interdigitan hacia el sur con facies de llanura lutítica alcalina en las que se desarrollan calcretas, dolocretas y montículos de caliza en relación con vertisuelos y surgencias (secuencias sedimentarias tipo V-2 a V-5; Fig. 7.34 A). Las calcretas indican condiciones climáticas áridas o semiáridas (Khadkikar *et al.* 2000; Alonso-Zarza, 2003b).

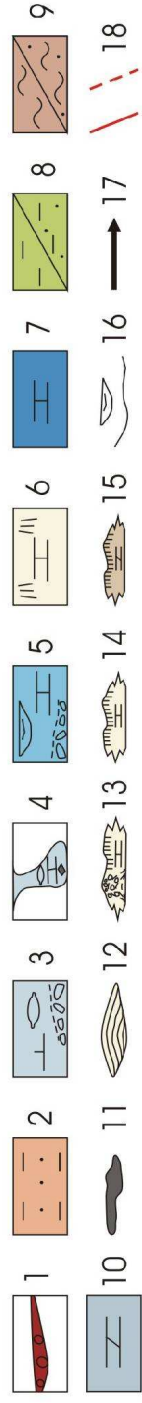
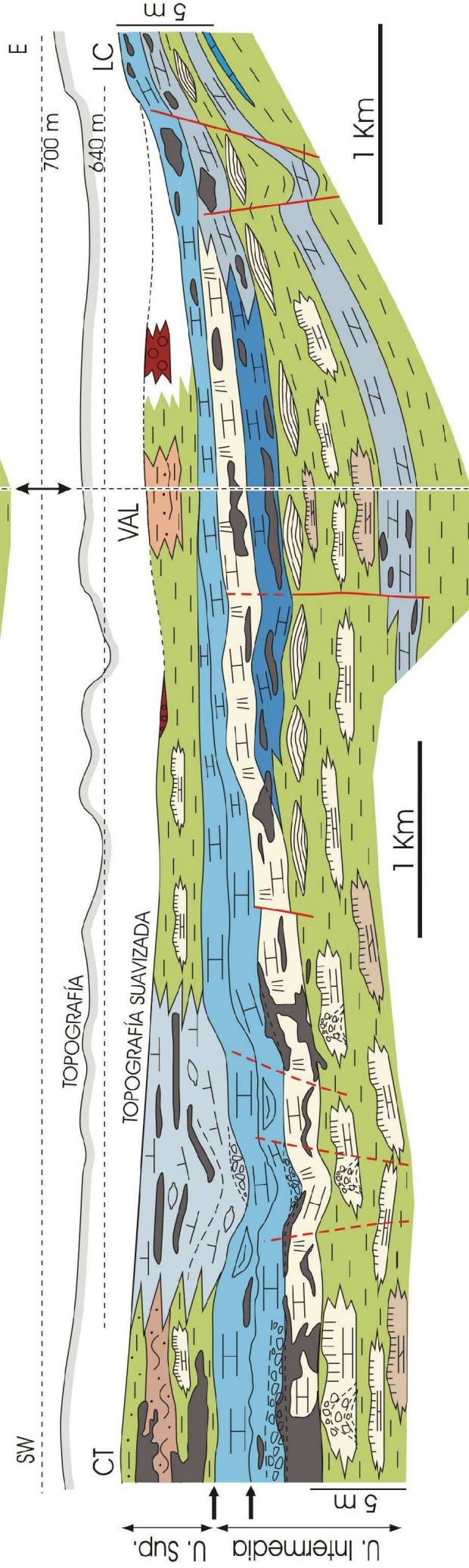
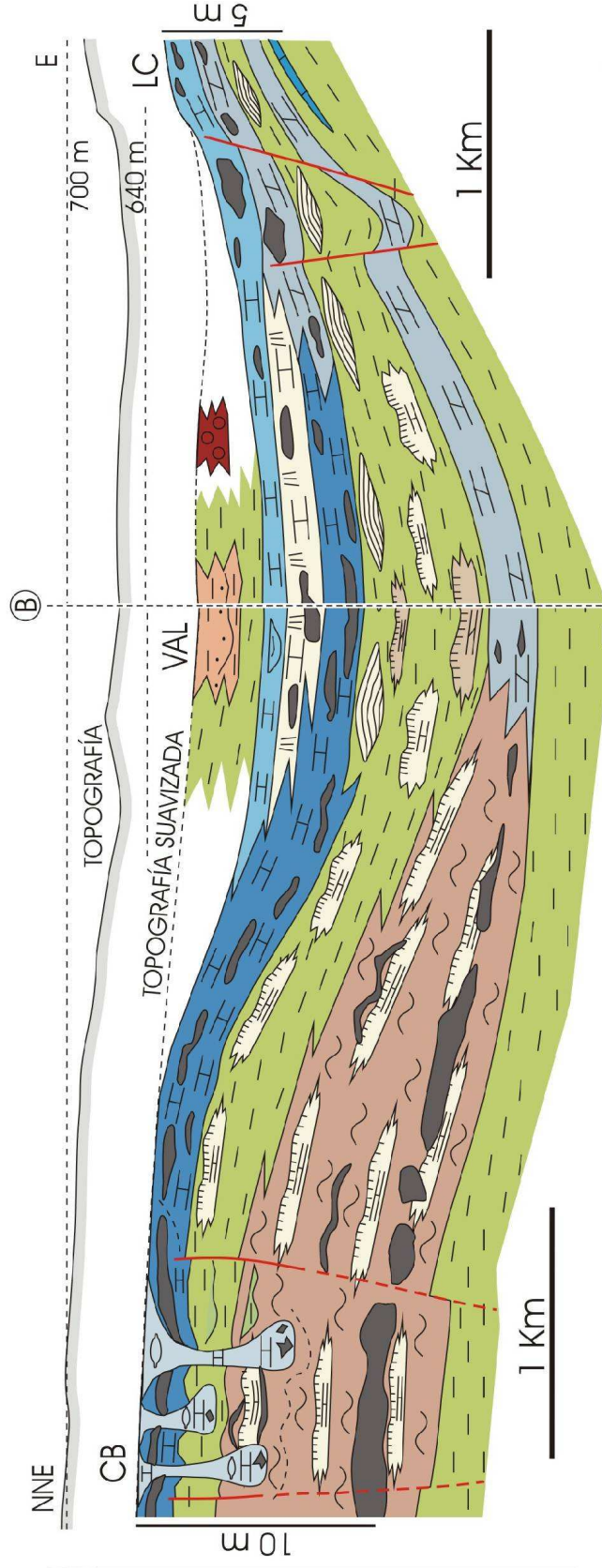
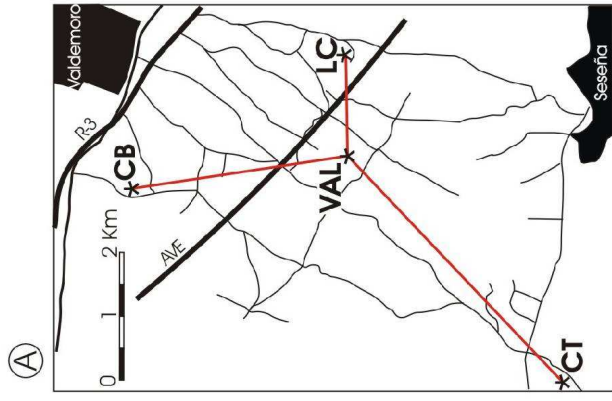
La llanura lutítica alcalina presenta una gran variedad de carbonatos autigénicos, que principalmente corresponden a calcretas y dolocretas freático-pedogénicas. Las calcretas se formarían en las facies distales de llanura lutítica; pudiendo corresponder las dolocretas a zonas más distales y cercanas al centro de la cuenca, ubicación que favorecería su formación a partir de aguas con mayor concentración de magnesio (Calvo *et al.*, 1999a). Aunque también podrían representar zonas topográficamente más bajas. En la zona de Cerro Taragudo las calcretas encontradas tienen en general menor grado de madurez que en otros puntos, lo que podría ser indicativo de una mayor tasa de sedimentación debida simplemente a su localización paleogeográfica o a una mayor tasa de subsidencia. Esta última podría estar originada por la disolución-karstificación de los yesos infrayacentes, de forma similar a lo que sucede en terrazas cuaternarias de la Cuenca de Madrid (Silva, 2003; Gutiérrez *et al.*, 2008).

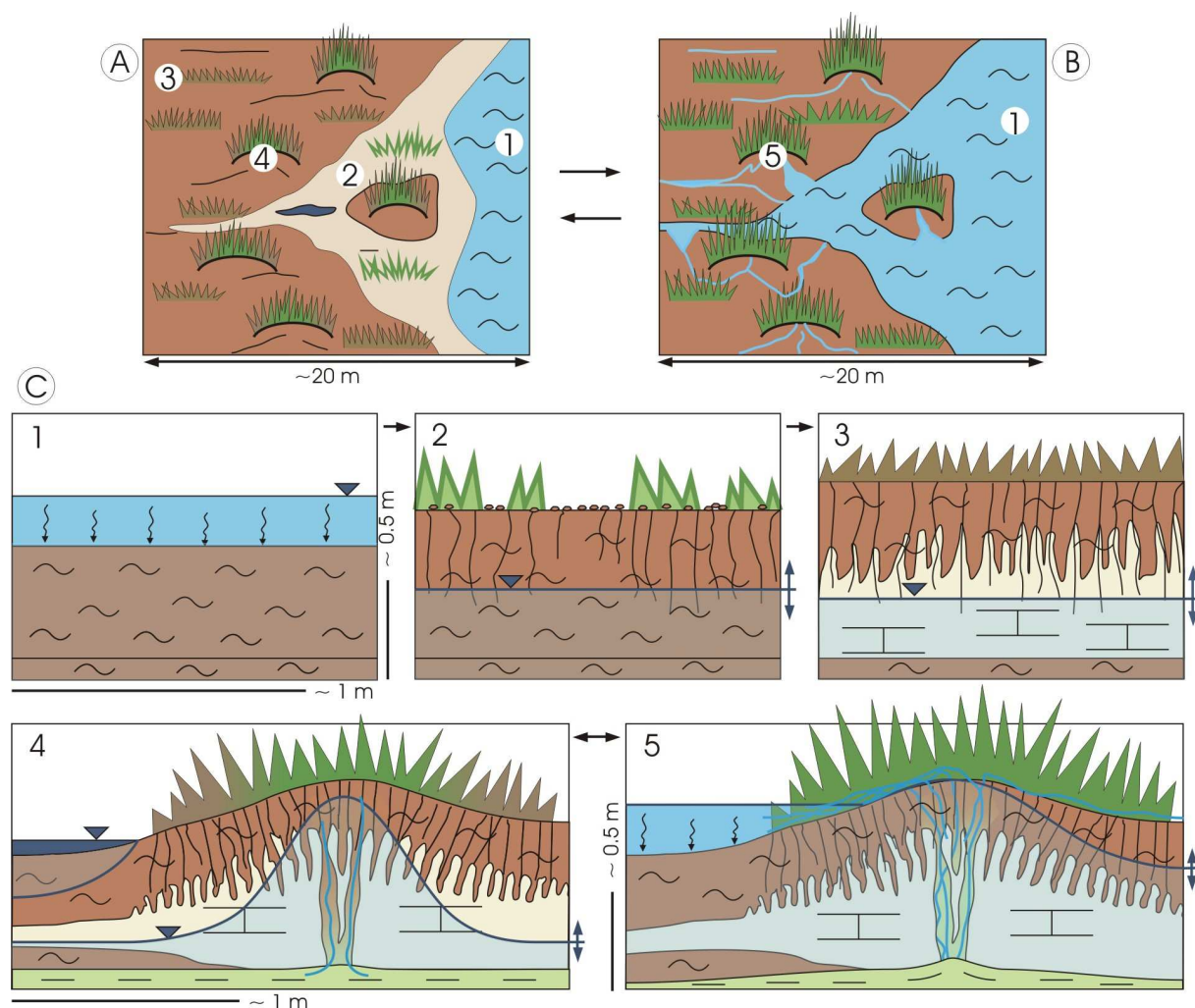
Como ya hemos visto en el análisis de secuencias sedimentarias (secuencias tipo V-1 y V-3) las calcretas estarían relacionadas con la presencia de un nivel freático oscilante y cercano a la superficie. Los niveles más permeables (y quizá también las fracturas) permitieron la circulación de los fluidos que dan lugar al desarrollo de los montículos brechoides en el interior del sedimento de la llanura lutítica (*seepage mounds*). Posiblemente estas surgencias de agua estén relacionadas con el paso al ambiente palustre-lacustre somero carbonático suprayacente. De igual modo los montículos de caliza estratificados podrían haberse formado a partir de charcas carbonáticas incluidas en las depresiones de vertisuelos con *gilgai* durante la expansión del sistema palustre-lacustre (secuencia V-5).

---

**Fig 7.32.** (pág. siguiente) **A)** Mapa de situación. CB: Cerro Batallones, VAL: Valdeinfierno, CT: Cerro Taragudo, LC: Las Campanillas. **B)** Cortes geológicos de la Zona W, comprendiendo parte de la Unidad Intermedia y Superior del Mioceno. Leyenda: **1)** Conglomerados fluviales pliocuaternarios; **2)** Gravas, arenas y lutitas fluviales; **3)** Margas brechoides, calizas diatomíticas y con opérculos de lagos someros; **4)** Conglomerados y calizas fosilíferas rellenando cavidades; **5)** Calizas palustres con canales y conglomerados con procesos kársticos; **6)** Calcretas nodulares con lutitas paligorskíticas; **7)** Biomicritas brechoides con caráceas y calizas con diatomeas de ambientes palustre y lacustre somero; **8)** Essectitas de llanura lutítica alcalina / essectitas con arenas-gravas de llanura lutítica fluvial; **9)** Sepiolita palustre / sepiolita detrítica con arenas-gravas; **10)** Dolomicritas palustres y lacustres someras; **11)** Silcretas; **12)** Montículos estratificados; **13)** Montículos brechoides en surgencias de agua; **14)** Calcretas; **15)** Dolocretas; **16)** Canales y zonas de flujo en manto. **17)** Discontinuidades erosivas de orden menor; **18)** Fallas observadas y fallas inferidas o difusas.







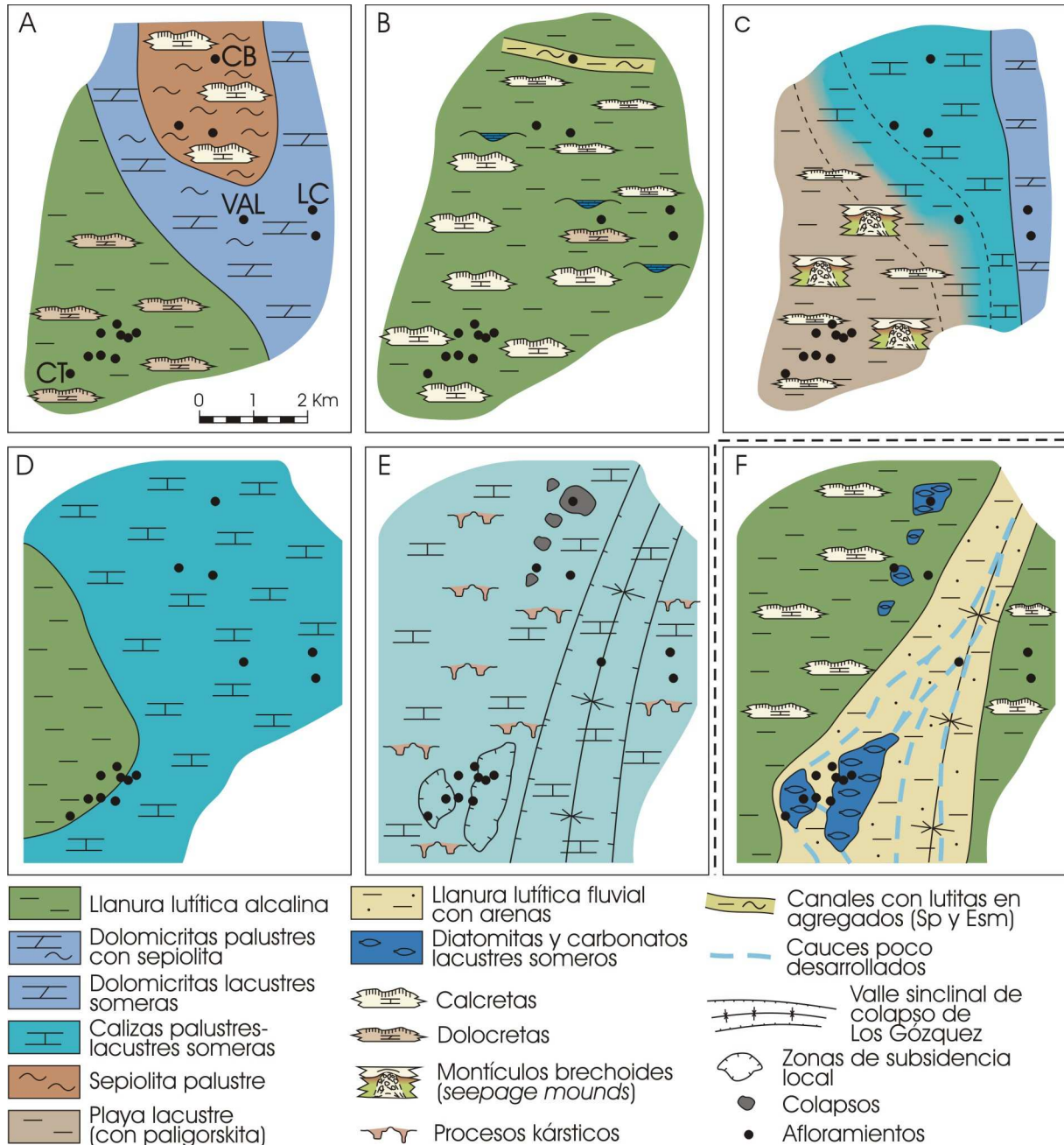
**Fig 7. 33.** Reconstrucción esquemática del ambiente palustre alcalino con precipitación de sepiolita, desarrollo de calcretas freático-pedogénicas y surgencias (secuencias V-1bis). **A)** Periodo seco. **B)** Periodo húmedo. **C)** Estadios de formación de la secuencia: **1)** Precipitación de sepiolita en el fondo de cuerpos de agua; **2)** Desarrollo incipiente de suelo; **3)** Desarrollo de calcreta freática con influencia edáfica; **4)** Surgencias de agua freática desde capas más permeables; **5)** En periodos o eventos húmedos se inyectan arcillas entre clastos de la sepiolita (venas de esmectitas) arrastradas por el agua ascendente.

El final de sedimentación de las lutitas esmectíticas con paleosuelos está marcada por una expansión de este ambiente a toda la Zona W (Fig. 7.34 B), siendo en el Cerro de los Batallones donde tienen el mínimo espesor reconocido (aproximadamente 1 m) y donde la llanura lutítica estuvo surcada por canales que transportaban lutitas sepiolíticas y esmectíticas en agregados. Este ambiente de llanura lutítica con paleosuelos da lugar a tres tipos de ambientes sedimentarios diferentes en tres zonas distintas y de forma más o menos simultánea (Fig. 7.34 C): en el sector de Esquivias (Fig. 6.1) se desarrollan calcretas con paligorskita (similares a las secuencias tipo V-1) en un entorno de playa lacustre; en el sector de Batallones (Fig. 6.1) se forman lagos someros carbonáticos de agua dulce (secuencias tipo VI-1d y VI-2) y en la parte más oriental (sección de Las Campanillas) se sedimentan dolomicritas de ambiente lacustre somero (secuencias tipo VI-1b).

En las calcretas de playa lacustre que acabamos de mencionar se producen deformaciones inducidas por el crecimiento de los montículos de calizas brechoides (secuencia V-3) por debajo de ellas. En el ambiente lacustre somero de agua dulce con presencia de vegetación acuática (biomicritas de caráceas) del Cerro de los Batallones podrían



haber similitudes con el ambiente palustre con tobas descrito por Arenas *et al.* (2000) en la cuenca del Ebro, y aquí, al igual que en el Ebro, este contexto podría estar originado por subsidencia debida a disolución de las evaporitas infrayacentes. Las dolomicritas corresponderían a facies de ambientes lacustre somero formadas en partes más distales de la cuenca (Calvo *et al.*, 1995a).



**Fig. 7.34.** Mapa paleogeográfico de los ambientes sedimentarios en la Zona W (localización en Fig. 6.1) durante las últimas etapas de la Unidad Intermedia: **A-E** (Aragoniense superior-Vallesiense inferior); y parte basal de la Unidad Superior del Mioceno: **F** (Vallesiense superior). CB: Cerro Batallones, VAL: Valdeinfierno, CT: Cerro Taragudo, LC: Las Campanillas. Explicación en el texto.

Esta configuración es seguida por un aumento relativo del nivel del lago y una generalización en toda la zona de las condiciones palustres de agua dulce con sedimentación de calizas (Fig. 7.34 D). En este nuevo contexto se forman cuerpos de agua temporales, con algunos canales que funcionarían en los periodos más húmedos. A este sistema palustre

podieron llegar también depósitos detríticos (*sheets* de arena) que indican la entrada dentro del sistema lacustre de depósitos fluviales (secuencias tipo VI-1). En algunos puntos del sector de Esquivias (Fig. 6.1) el comienzo de este ciclo de sedimentación palustre está caracterizado por conglomerados carbonáticos que marcan condiciones de sedimentación de alta energía, quizá debido a pequeñas subsidencias locales relativamente rápidas (secuencias tipo VI-1c).

El ciclo de sedimentación palustre está ligado a procesos kársticos en los carbonatos (Fig. 7.34 E), reconociéndose procesos exokársticos a techo en los niveles de caliza seguidos por sedimentación lutítica. Además, en algunos puntos como (como Cerro de los Batallones y Las Campanillas) se han identificado importantes facies paleokársticas, indicativas de una parada de la sedimentación que posiblemente representa la discontinuidad entre la Unidad Intermedia y la Superior (Cañaveras, 1996) en esta zona. El entorno palustre de agua dulce sería equivalente pues a la expansión lacustre que caracteriza el final de la sedimentación de la Unidad Intermedia y en la que posteriormente se desarrolla un extenso sistema kárstico (Cañaveras, 1994; Cañaveras *et al.*, 1996). Una posible explicación del escaso desarrollo kárstico en esta zona comparado con otras zonas de la cuenca podría estar en la abundancia de facies lutíticas intercaladas entre los carbonatos, que dificulta estos procesos. Un proceso importante relacionado con la discontinuidad del techo de la Unidad Intermedia en esta zona es el desarrollo del Valle Sinclinal de Los Gózquez (Carro y Capote, 1968; Vegas *et al.*, 1975; Vera, 2004) que pudo formarse en relación a las fracturas observadas en la zona del Cerro Espartinas y cerca de Mina Velasco (en las trincheras de las obras del AVE Madrid-Valencia, ver capítulo 6).

La sedimentación de la Unidad Superior del Mioceno estaría representada por dos tipos de ambientes: a) Rellenos de cavidades y zonas de subsidencia con charcas en las que se acumulan conglomerados, margas brechoides, diatomitas y calizas fosilíferas (Fig. 7.34 F, secuencias VIII y IX); y b) Ambiente fluvial, representado por las gravas, arenas y lutitas con calcretas descritas en la zona de Valdeinfierno y Cerro Taragudo (secuencia sedimentaria VII). Los cauces darían paso en lateral a llanuras de inundación lutíticas en las que se desarrollan los paleosuelos carbonáticos (similares a las secuencias V-1 o V-4). Estas facies podrían corresponder al sistema fluvial que caracteriza la base de la Unidad Superior.

La posición estratigráfica equivalente del relleno de los colapsos del Cerro Batallones y los niveles de lacustres de charcas diatomíticas del sector de Esquivias (Fig. 6.1), además de sus similitudes litológicas y faunísticas, como la presencia de diatomeas nos hace pensar que ambos ambientes corresponden a las primeras etapas de sedimentación de la Unidad Superior del Mioceno. Hecho que estaría fundamentado en la fauna de edad Vallesiense superior encontrada en el relleno las cavidades de Batallones (Morales *et al.*, 2000). Los procesos de subsidencia y/o colapso estuvieron posiblemente debidos (como ya se ha mencionado) a procesos halocinéticos de los yesos infrayacentes. En el Cerro de los Batallones los procesos de subsidencia son muy locales y dan lugar a los colapsos condicionados por la existencia de rocas de la sílice en la parte superior, que actuarían como soporte del techo de cavidades de tipo *piping* (Pozo *et al.*, 2004). En el sector de Esquivias (Fig. 6.1) la subsidencia afecta a zonas más amplias que dan lugar a la instalación charcas de agua dulce, de oligotróficas (con escasez de nutrientes y abundancia de oxígeno en disolución) a oligohalinas y con pH de entre 7,8 y 8,5 (Pozo y López, 2004). La química de estas aguas es compatible con su conexión con

los cursos de agua fluviales antes descritos. En el fondo de las charcas se forman niveles tabulares que pueden aparecer plegados y fracturados debido a subsidencias locales durante las primeras etapas de la evolución postsedimentaria (ver apartado 9.1.1.4. Silicificación de diatomitas). En la parte inferior de este tramo lacustre con charcas Bellanca *et al.*, 1992 han descrito también cicatrices erosivas con relleno conglomerático.

A modo de consideración final es interesante señalar la existencia de lo que pudo ser (y seguir siendo) una gran banda de subsidencia vinculada a la interferencia entre las facies detríticas procedentes de los bordes de la cuenca y los yesos precipitados en las zonas centrales. “La recarga del acuífero [carbonático del techo de la Unidad Intermedia] a partir de los bordes de la cuenca es de tipo alóctono lateral, de modo que las aguas procedentes de dichos bordes discurren por las facies (orlas) terrígenas miocenas (acuífero más difuso y homogéneo) llegando a las facies químicas karstificables en el centro de la cuenca” (Cañaveras *et al.*, 2003; pág. 64). De igual forma, facies detríticas actuarían como zonas de flujo del agua subterránea y al acuñarse y dar paso a facies más finas podrían forzar el ascenso de las aguas (modelo de convección forzada; Duffy y Al-Hassan, 1988; Liutkus y Wright, 2008). Durante su ascenso las aguas freáticas podrían encontrar facies evaporíticas, provocando su disolución y formando cavidades susceptibles de colapsar y generar una banda con subsidencia local, que correspondería al margen del paleosistema lacustre evaporítico. Esta banda de subsidencia podría ser la responsables de la formación del Valle Sinclinal de Los Gótzquez (Carro y Capote, 1968; Vegas *et al.*, 1975; Vera, 2004).

Los procesos kársticos desarrollados en los yesos de la Unidad Inferior son bien conocidos en la Cuenca de Madrid. Se han reconocido estructuras paleokársticas fosilizadas por sedimentos de la unidad intermedia (Rodríguez-Aranda y Calvo, 1997; Rodríguez-Aranda *et al.*, 2002) y por sedimentos cuaternarios en los que se producen subsidencias aun durante el Cuaternario (Gutiérrez *et al.*, 2008). En este trabajo, al igual que en otras cuencas terciarias de la península (Sanz-Rubio *et al.*, 2001), se han observado estructuras indicativas de procesos de disolución de los yesos de la Unidad Inferior durante la sedimentación de la Unidad Intermedia: niveles con variaciones de espesor a ambos lados de fallas normales y slumps. Este conjunto de datos refleja que los procesos kársticos comenzaron tras la sedimentación de los yesos y han estado activos durante el Mioceno medio y superior y aun en la actualidad siguen influyendo en las características morfológicas.



## 8. GEOQUÍMICA

### 8.1. Estudios de isótopos estables

#### 8.1.1. Análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en cuarzos

El estudio del  $\delta^{18}\text{O}$  de cuarzos formados por silicificación temprana en ambiente continental permite conocer algunos aspectos de las condiciones ambientales durante su formación. En este sentido, si el cuarzo se ha formado por reemplazamiento de una roca caja, el resultado representará las condiciones físico-químicas reinantes durante la silicificación. Abruzzese *et al.* (2005) midieron la composición isotópica del oxígeno de la calcita de la roca caja lacustre asociada a los nódulos de sílex y encontraron una correlación positiva entre el oxígeno del cuarzo y el de la calcita, lo que indica un origen del sílex relacionado con las condiciones superficiales de génesis de la caliza. Sin embargo cuando el cuarzo es consecuencia del envejecimiento (recristalización y deshidratación) de una roca opalina, el resultado indicará las condiciones durante este envejecimiento y por lo tanto de una etapa diagenética.

Es conocido que durante la precipitación de cuarzo se produce un enriquecimiento del isótopo pesado en relación a la relación isotópica del agua de formación y que este fraccionamiento es dependiente de la temperatura: el enriquecimiento es mayor a temperaturas más bajas. Sin embargo a partir de la relación isotópica del cuarzo la temperatura de formación no puede ser conocida con exactitud debido a incertidumbres en el fraccionamiento agua-cuarzo (Knauth y Epstein, 1976).

La precipitación de cuarzos en laboratorio por debajo de 200° C es muy lenta, por lo que es muy difícil calibrar el fraccionamiento de los isótopos de oxígeno con la temperatura en el sistema cuarzo-agua de forma experimental. Por lo que la calibración se hace mediante extrapolaciones de experimentos a alta temperatura y estimaciones teóricas. Las ecuaciones teóricas más usadas son la de Clayton *et al.* (1972) y la de Knauth y Epstein (1976). Con estas ecuaciones se elaboran curvas que relacionan la composición isotópica del cuarzo con la temperatura y con los valores isotópicos las aguas de formación (considerando el sistema agua-cuarzo en equilibrio).

El uso del ópalo para deducciones isotópicas no es aconsejable. Aunque se puede sintetizar en laboratorio a bajas temperaturas, tiene un contenido en agua adsorbida de hasta un 12%. Este agua no puede eliminarse fácilmente sin que se produzca un intercambio entre su oxígeno y el de los grupos silanol (grupos  $\text{OH}^-$  unidos a los átomos de silicio, ver capítulo 5) ya que estos pueden combinarse entre sí para formar moléculas de agua (Knauth, 1992). Otro problema surge de la naturaleza amorfa del ópalo, que implica que los enlaces no sean lo suficientemente regulares como para producir un fraccionamiento isotópico sistemático. Por estos motivos no se han utilizado muestras de ópalo en los estudios realizados.

Son frecuentes los trabajos en los que se relacionan las condiciones de los ambientes de formación y la señal isotópica del oxígeno del cuarzo de sílex diagenéticos tempranos formados a muy poca profundidad en ambiente marino (Knauth y Epstein, 1976; Sharp *et al.*, 2002) o continental (McBride *et al.*, 1999; Alexandre *et al.*, 2004).

La composición de  $\delta^{18}\text{O}$  de los sílex continentales es muy variable y, además, puede existir variabilidad isotópica dentro de un mismo nódulo de sílex debido a su formación en varias etapas de silicificación (McBride *et al.*, 1999). Aunque también puede suceder que las diferentes etapas de silicificación tengan valores isotópicos similares como sucede en los sílex incluidos en calizas paleógenas en la parte noreste de la Cuenca de Madrid (Bustillo *et al.*, 2002).

La interpretación de los datos isotópicos de sílex de ambiente continental requiere además la consideración de una serie de factores que controlan el fraccionamiento isotópico. La variabilidad puede estar debida a:

a) Influencia de la roca caja. Las diferentes litologías (carbonatos, sulfatos, lutitas, etc.) en las que se desarrollan los sílex pueden condicionar el valor isotópico de los sílex formados por reemplazamiento. Durante la disolución de la roca caja puede producirse el cambio de la composición química de las aguas freáticas.

b) Cambios en la temperatura durante el crecimiento del sílex. Como ya hemos indicado la temperatura de formación no puede ser conocida con exactitud, pero asumiendo que la composición isotópica de la solución permanece constante se puede establecer un rango de temperaturas asociado con la variabilidad isotópica.

c) Variabilidad de la composición isotópica de las aguas superficiales. En ambiente continental la mayoría de las silicificaciones se producen en ambiente superficial, por lo que la composición isotópica del cuarzo representa la composición de aguas superficiales que pueden estar muy concentradas por evaporación (Abruzzese *et al.*, 2005). Estos autores estudian sílex formados por silicificación temprana y, utilizando la línea de correlación de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  de las aguas meteóricas global (GMWL), atribuyen la variación de  $\delta^{18}\text{O}$  observada a la evaporación del agua superficial. A partir de estos datos isotópicos deducen variaciones paleotopográficas y paleoclimáticas a escala regional.

En la misma línea que el trabajo anterior Bustillo *et al.* (2002) analizan sílex del Paleógeno de la Cuenca de Madrid y encuentran que los sílex formados en ambiente palustre tienen valores isotópicos más altos que los formados en ambiente lacustre, lo que posiblemente indica la presencia de aguas más evaporíticas.

Otros factores que pueden condicionar el valor isotópico de las aguas superficiales y por tanto influir en el de los sílex de este ambiente son: fraccionamiento de las gotas de lluvia por evaporación durante la caída (López-Vera y Araguas, 1986); latitud, a mayor latitud isótopos más ligeros; y altitud, a mayor altitud isótopos más ligeros (López-Vera *et al.*, 1981). Sin embargo estos factores no se discuten con más detalles porque se considera que podrían afectar por igual todas las muestras analizadas al estar estas formadas en condiciones similares en los que respecta a estos parámetros.

#### 8.1.1.1. Resultados

Para el análisis isotópico de cuarzos se han analizado 18 muestras (Tabla 8.1), en algunas de ellas se eliminaron los sulfatos y carbonatos (muestras marcadas con asterisco en la Tabla 8.1) tal y como se indica en el capítulo de metodología. En la Tabla 8.1 se adjuntan



también los valores medios obtenidos en los estudios de detalle (ver apartado 8.1.1.3. Análisis detallados por abrasión láser de prismas de roca para la discusión de los valores usados en la media). Los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras varían entre 20.0 y 32.9 ‰. La media aritmética y la desviación estándar son:  $25.9 \pm 2.7$  ‰. De las tres muestras fuera del rango de la desviación estándar la única más ligera corresponde al cemento macrocristalino de una geoda (muestra CMO-3A); las otras dos son mayores que el rango de la desviación estándar y corresponden a nódulos de cuarzo incluidos en lutitas esmectíticas (de llanura lutítica-margen lacustre, muestra M50-12) y dolomicritas (de charcas carbonáticas, muestra CMO-3B), ambas de la primera secuencia de la unidad intermedia en la Zona NW.

Zona	Muestra *	$\delta^{18}\text{O}$ cuarzo (‰)		Enveje- cimiento	Roca caja	Ambiente sedimentario	Sección estrat.	Posición estratigráf.
ZNE	BRI-12	23,6 $\ddagger$		No (?)	Caliza micrítica	Palustre carbonático	Brihuega	U. mixta I
	BRI-16	24,9 $\ddagger$		No (?)				
	CC-2 *	25,3		No	Dolomicrita	Palustre carbonático con Mg	Yesares	U. detrítica I
	CSP-5 *	25,3	25,5	Sí (?)	Dolomicrita	Palustre carbonático con Mg	Palazuelos	U. mixta I
	CSP-5 bis *	25,6						
	CSY-23 *	24,6		Sí	Caliza cristalina	Palustre carb. agua dulce	Jadraque	U. carbonát. sup.
	JAD-15-D *	26,8		Sí	Caliza micrítica			
	LAD-5 *	24,3		Sí (?)	Dolomicrita	Palustre carbonático con Mg	Brihuega	U. mixta I
	LAD-7 *	25,7	25,5	No				
	LAD-7 bis *	25,3						
	LAD-9	22,7 $\ddagger$		Sí (?)	Dolomicrita	Palustre carbonático con Mg	Muduex	U. carbonát. sup.
	MDX-5	27,2 $\ddagger$		Sí	Caliza micrítica			
	MDX-38 *	26,0		Sí	Dolomicrita			
ZNW	PISCI-6 *	27,7		No	Yeso lenticular	Lacustre somero evaporítico	Yesares	U. detrítica I
	POZ-4 *	27,4	27,5	No				
	POZ-4 bis *	27,6						
	CM-12	24,7		Sí (?)	Dolomicrita	Palustre carbonático con Mg.	Casa Montero	Primera secuencia U. Intermedia
	CM-7	25,3		Sí (?)				
	CMO-3-B *	30,4		Sí (?)				
	CMO-3-A	20,1 $\ddagger$		No	Lutita	Llanura lutítica	M50-R3	
	M50-12	32,9		Sí (?)				
	M50-48	23,6	23,6	Sí (?)				
	M50-48 bis	23,5						

**Tabla 8.1.** Resultados de los datos isotópicos de las muestras de cuarzo, con indicación de varios datos vinculados con la muestra. La marca \* indica las muestras tratadas con HCl para eliminar los carbonatos y sulfatos presentes. La marca ‡ indica que son valores medios de los datos obtenidos en los estudios detallados (apartado 8.1.1.3).

### 8.1.1.2. Interpretación y discusión

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de sílex continentales incluidos en carbonatos pueden variar entre 24.8 o 25.8 ‰ (Alexandre *et al.*, 2004); de 11.2 a 31.2 ‰ (Abruzzese *et al.*, 2005) o de 25.6 a 30.9 ‰ (Bustillo *et al.*, 2002), por lo que nuestros datos se ajustan bastante a los valores esperados. Datos de sílex formados en ambiente continental evaporítico (O'Neil y Hay, 1973) o marino con influencia meteórica (Knauth y Epstein, 1976) son relativamente más escasos. El primero de estos trabajos (O'Neil y Hay, 1973) estudia sílex de ambiente evaporítico con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de 31.1 a 44.1 ‰ y que son superiores a los registrados en este estudio.

Si asumimos una temperatura de formación de entre 15 y 25°C, que podría representar las condiciones climáticas predominantes durante el Mioceno medio en la Cuenca de Madrid (Torres-Ruiz *et al.*, 1994), las ecuaciones de Clayton *et al.* (1972) y Knauth y Epstein (1976) permiten introducir los datos obtenidos de  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de cuarzo y obtener los valores del  $\delta^{18}\text{O}$  del agua a partir de la que se formó el cuarzo. Los valores isotópicos de las aguas de formación en equilibrio con los sílex y para el rango de temperaturas considerado se han calculado en función de ambas ecuaciones (Fig. 8.1) para mostrar sus diferencias. Las interpretaciones isotópicas se harán sólo en base a la primera, ya que, como se observa en la Fig. 8.1, los resultados que se pueden obtener a partir de ambas ecuaciones son similares en términos relativos. La ecuación deducida experimentalmente por Clayton *et al.* (1972) es:

$$1000 \cdot \ln \alpha = 3,38 \cdot (106 \cdot T - 2) - 3,4 \quad [1]$$

Donde T es la temperatura en grados Kelvin y

$$\alpha = \frac{(1000 - \delta \text{ SiO}_2) / 1}{(1000 - \delta \text{ H}_2\text{O}) / 1} \quad [2]$$

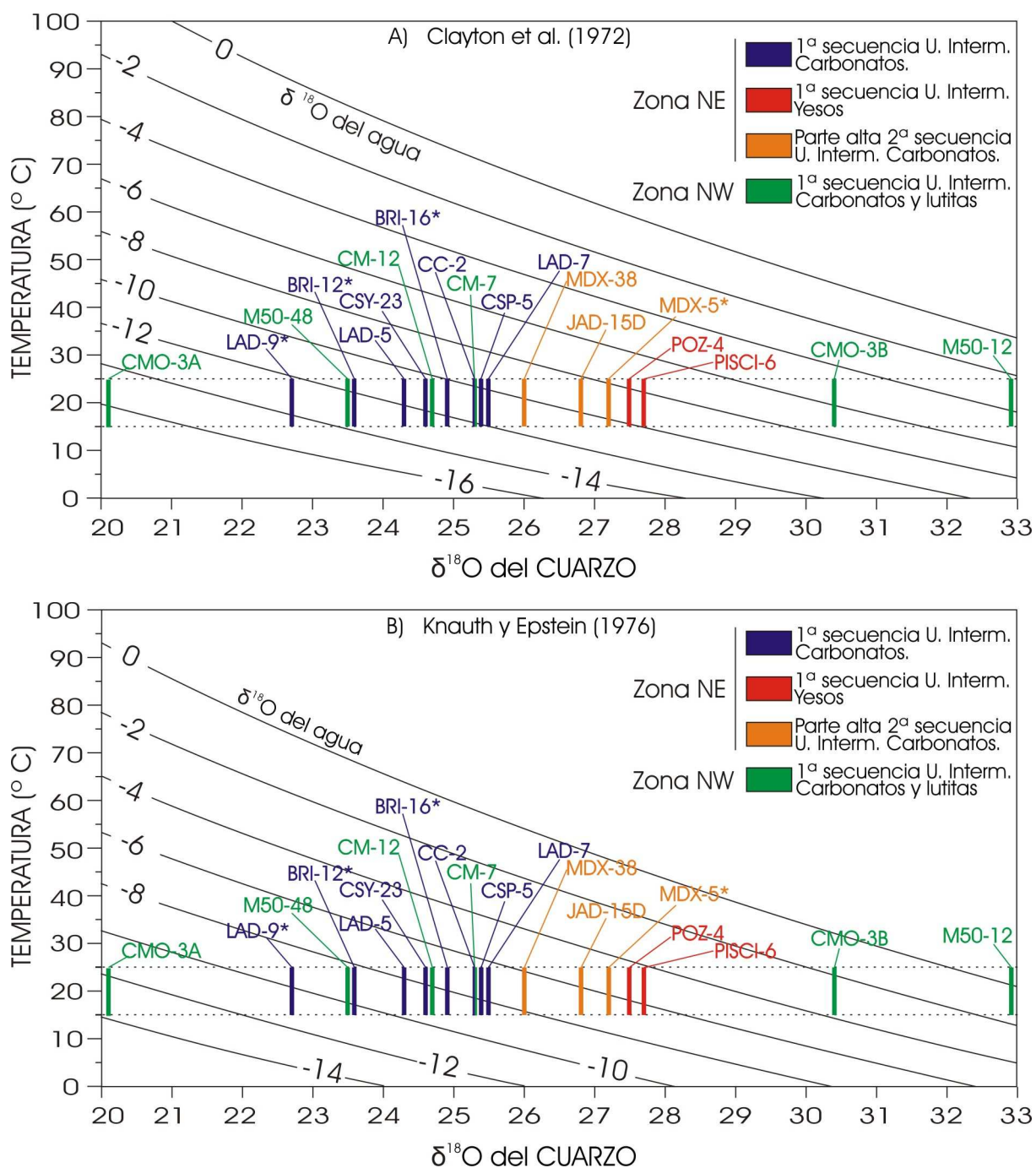
Esta ecuación está desarrollada para el fraccionamiento durante la precipitación de cuarzo a partir de agua en un rango de temperatura de 200-500° C. Sin embargo la extrapolación a temperaturas más bajas se considera válida ya que los datos coinciden con los de Kita *et al.* (1985) para sílice amorfa en temperaturas de 34-93° C y los de Labeyrie (1974) para la sílice biogénica en temperaturas de 0-30° C.

### Zona NE

En la Zona NE se observa que el valor isotópico de las muestras analizadas puede correlacionarse con dos factores: la posición estratigráfica y el ambiente de formación de la roca caja.

Al agrupar los datos en función de la posición estratigráfica de las muestras (Fig. 8.1), podemos observar que las incluidas en carbonatos de la primera secuencia de la Unidad Intermedia presentan valores isotópicos bien agrupados entre 22.5 y 25.5 ‰ y en general más ligeros que las muestras incluidas en carbonatos de la segunda secuencia, con valores entre 26 y 27.2 ‰. A partir de estos datos se obtiene que las aguas de formación de los cuarzos incluidos en carbonatos fueron más pesadas durante la parte superior de la segunda secuencia de la Unidad Intermedia, lo que podría representar condiciones algo más evaporíticas o ser una consecuencia de la mayor temperatura inferida para este periodo (Calvo *et al.*, 1996; Morales *et al.*, 2000).

En relación al ambiente de formación observamos que las muestras correspondientes al reemplazamiento de yesos de ambiente palustre evaporítico (POZ-4 y PISCI-6) presentan valores isotópicos relativamente más pesados que las muestras incluidas en rocas de ambiente palustre carbonático (media y desv. est.:  $27.6 \pm 0.1$  y  $25.1 \pm 1.3$  ‰ respectivamente) (Fig. 8.1). Esta tendencia representa que las aguas de formación de los cuarzos incluidos en yesos son relativamente más pesadas, propias de las condiciones evaporíticas durante la sedimentación de yesos. A su vez, este resultado muestra que la silicificación pudo ser un proceso relativamente temprano y vinculado al ambiente sedimentario.



**Fig. 8.1.** Representación de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de cuarzo respecto a la temperatura (considerando su formación en el rango de 15-20°C) y respecto a  $\delta^{18}\text{O}$  del agua del formación, extrapolados a partir de las ecuaciones de **A)** Clayton *et al.* (1972) y **B)** Knauth y Epstein (1976). Las muestras marcadas con \* representan el valor medio considerado a partir de su estudio detallado (ver apartado 8.1.1.3.).

En la interpretación de los estudios isotópicos es necesario considerar también los procesos diagenéticos y el envejecimiento (ver capítulo 9). Dado que en las muestras de ambiente evaporítico no se han reconocido procesos de envejecimiento y que la silicificación se produjo en ambiente freático, los datos obtenidos pueden utilizarse para inferir los valores isotópicos de las aguas freáticas durante la silicificación. Por otra parte sólo en una de las muestras incluidas en carbonatos palustres (CC-2, de ambiente carbonático con presencia de sulfatos) se ha interpretado la ausencia de envejecimiento, por lo que sólo esta muestra puede compararse con las de ambiente evaporítico. Teniendo presente que el mecanismo genético

considerado para estas tres muestras es por mezcla de aguas de salinidad y pH relativamente altos con aguas de salinidad y pH relativamente bajos, los datos son coherentes entre sí: las muestras de ambiente más evaporítico (POZ-4 y PISCI-6) reflejan aguas de formación más pesadas que la muestra de ambiente menos evaporítico (CC-2; Fig. 8.1). Globalmente los valores isotópicos del cuarzo en la Zona NE son menores que los de otros sílex de ambiente evaporítico (O'Neil y Hay, 1973), constatando que su formación se produjo a partir de aguas freáticas con una mayor influencia meteórica que en los otros estudios.

En las muestras en las que sí se han reconocido procesos de envejecimiento (todas las incluidas en carbonatos palustres salvo CC-2) los valores isotópicos obtenidos para el agua de formación del cuarzo representan las condiciones durante la transformación de ópalo a cuarzo en una etapa posterior y en condiciones vadosas (favorables para la deshidratación del ópalo), y por tanto, posiblemente desligadas de la química del agua del sistema palustre. Esta idea se apoya en que los tiempos de envejecimiento estimados en condiciones favorables permanentemente vadosas son del orden de 30.000 o 50.000 años (Wray, 1999 y Herdianita *et al.*, 2000 respectivamente). Sin embargo los valores isotópicos de las muestras envejecidas incluidas en carbonatos son similares a los de la única muestra también incluida en carbonatos y no envejecida (CC-2), lo que sería indicativo de que la química del agua de envejecimiento no es muy diferente a la que origina las silicificaciones y que, como veremos en el capítulo 9, estaría ligada al sistema deposicional.

Si consideramos que las aguas de silicificación están vinculadas a las condiciones ambientales inmediatamente postsedimentarias (como también parecen indicar los datos diagenéticos; capítulo 9) y que el envejecimiento no altera significativamente la señal isotópica previa, se podrían hacer deducciones de paleotemperatura. Si suponemos que las aguas de formación tenían una composición isotópica similar para todas las muestras incluidas en carbonatos de ambiente palustre, entonces se podría decir que las aguas de silicificación de la parte alta de la U. Intermedia, que presentan un  $\delta^{18}\text{O}$  aproximadamente 1.5-2 ‰ más alto que las de la primera secuencia (Fig. 8.1), representan un aumento de temperatura de unos 5-10° C, sin embargo una variación tan grande parece poco probable.

### Zona NW

Las muestras de la Zona NW pertenecen únicamente a la primera secuencia de la Unidad Intermedia, pero presentan una mayor dispersión de los valores isotópicos que las de la Zona NE. La mayor variabilidad que se deduce para la composición isotópica de las aguas de formación de los cuarzos de la Zona NW respecto a la Zona NE podría ser debida a una posición más cercana al centro de la cuenca, donde las variaciones en la concentración de las aguas debido a evaporación son mayores.

Dos de las tres muestras incluidas en dolomicritas palustres de la Zona NW (CM-12 y CM-7) tienen valores similares a las muestras incluidas en dolomicritas palustres de la Zona NE. La tercera de estas muestras (CMO-3B), presenta valores significativamente más pesados, correspondiendo a las aguas de silicificación más evaporadas de todas las analizadas en las muestras de sílex incluidas en carbonatos palustres (quizá relacionadas con procesos de envejecimiento en condiciones vadosas). En contraste con este resultado, los cementos de cuarzo incluidos en esta muestra (CMO-3A) representan las aguas de silicificación más ligeras y menos evaporadas de todas las analizadas en este estudio.

Dos muestras analizadas en la Zona NW se incluyen en lutitas y tienen valores isotópicos muy diferenciados, M50-48 tiene un  $\delta^{18}\text{O}$  de 23.6 ‰ y M50-12 de 32.9 ‰. Lo que implica aguas de silicificación un 9.5 ‰ aprox. más ligeras en la primera muestra (Fig. 8.1). Dos hipótesis pueden formularse para explicar esta diferencia:

a) Considerando que ambos sílex proceden del envejecimiento de ópalo (ver capítulo 9) y suponiendo que el envejecimiento se produce con presencia de aguas de origen meteórico, la diferencia podría deberse a que en la muestra M50-48 los procesos de envejecimiento están más avanzados y han dado lugar a una señal isotópica mucho más ligera.

b) Si los procesos de envejecimiento no son responsables de la variación isotópica, la explicación podría hacerse en función del contexto sedimentario en el que se incluyen ambas muestras. La muestra M50-48 se encuentra en lutitas en agregados interpretadas en el capítulo 7 como de acumulación detrítica en cuerpos de agua más o menos canalizados (amplios canales o flujo en manto) y M50-12 representa el relleno silicificado de una bioturbación de raíces en una llanura lutítica. En el segundo caso la presencia vegetal podría estar aumentando el valor isotópico del agua freática durante una silicificación muy temprana (plausible en este entorno, como veremos en el capítulo 9) debido a una alta tasa de evapotranspiración vegetal (McCarthy y Ellery, 1994, 1995).

#### 8.1.1.3. Análisis detallados por abrasión láser de prismas de roca

La abrasión láser directamente sobre prismas de sílex se ha realizado para estudiar la variabilidad de los valores isotópicos dentro de una misma muestra y para evaluar la utilidad de la técnica a la hora de realizar estudios detallados en muestras no homogéneas.

#### Resultados

Los análisis isotópicos de pequeña escala se han realizado en cinco muestras. En dos de las muestras solamente se han realizado análisis del polvo extraído con un microtorno de rotación. Con ello se pretendía poder relacionar los valores isotópicos con aspectos microtexturales del sílex.

En las otras tres muestras se han realizado dos tipos de análisis: a) por abrasión láser directamente en la superficie de la muestra y b) por evaporación láser de muestras de polvo extraídas con microtorno de rotación de zonas próximas a los análisis de ablación láser. Ambos tipos de análisis han permitido comprobar la utilidad de los datos obtenidos por ablación láser directa y ver que incidencias pueden suceder durante su realización.

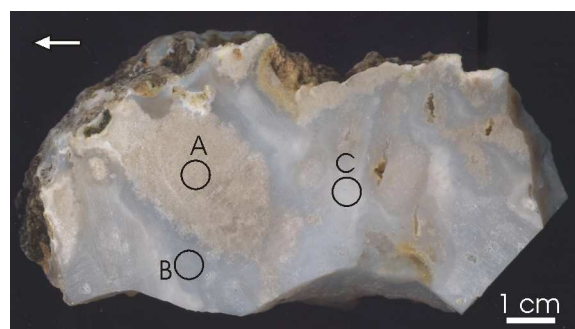
A continuación se exponen los datos relativos a cada muestra y el valor isotópico obtenido (en SMOW) en cada punto de análisis (Tabla 8.2), así como las incidencias sucedidas:

- En la muestra MDX-5 se han realizado tres análisis Fig. 8.2, el valor en el punto A (26.7‰) es claramente el menor de los tres, los otros dos son similares entre sí 27.5 y 27.3 ‰ en B y C respectivamente. A) corresponde a una zona marrón claro con cuarzo en mosaico meso-macrocrystalino con abundante porosidad con cementos de calcita y cristales grandes de calcita parcialmente reemplazados por el cuarzo; B) zona de color gris-celeste de mosaico de

cuarzo microcristalino con escasa porosidad sin cementos de calcita; C) zona de cuarzo micro-criptocristalino sin porosidad, interpretada como resultado de envejecimiento de ópalo. En las tres partes se reconocen pseudomorfos de posibles lenticulas de yeso muy abundantes (que también se han reconocido en la roca caja). En la interpretación isotópica de la muestra se ha utilizado el valor medio entre A, B y C (Tabla 8.1 y Fig. 8.1).

Zona	Muestra	Tipo Análisis	Nº análisis	$\delta^{18}\text{O}$ cuarzo (‰) SMOW	Zona	Muestra	Tipo Análisis	Nº análisis	$\delta^{18}\text{O}$ cuarzo (‰) SMOW
NE	BRI-12	Polvo	P1	24,8	NE	LAD-9	Polvo	P1	21,6
			P2	23,2				P2	23,2
			P3	23,5				P3	23,1
			P4	22,7				P4	22,5
		Ablación láser	1	21,7				P4 bis	22,9
			2	20,7			Ablación láser	1	22,0
			3	22,1				2	21,1
			4	22,2				3	22,5
			5	21,9				4	21,3
			6	22,6				5	23,2
			7	22,2				6	-
	BRI-16	Polvo	P1	24,1				7	20,5
			P2	24,6				8	21,6
			P2 bis	24,2				9	-
			P3	26,4 †		MDX-5	Polvo	A	26,7
			P3 bis	26,1 †				B	27,5
		Ablación láser	1	24,2				B bis	27,4
			2	25,1				C	27,3
			3	21,5	NW	CMO-3	Polvo	A	20,0
			3 bis	22,9				A bis	20,2
			4	24,3				B	30,4
			5	29,4					
			5 bis	28,4					

**Tabla 8.2.** Valores obtenidos en los análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  detallados en muestras de sílex. Los valores de polvo marcados con † no se han usado en el valor medio de la muestra (explicación en el texto). Análisis duplicados son marcados con “bis”.



**Fig 8.2.** Imagen de escáner de la muestra MDX-5 indicando los puntos donde se realizaron los análisis de  $\delta^{18}\text{O}$ . Explicación en el texto. La flecha indica el techo.

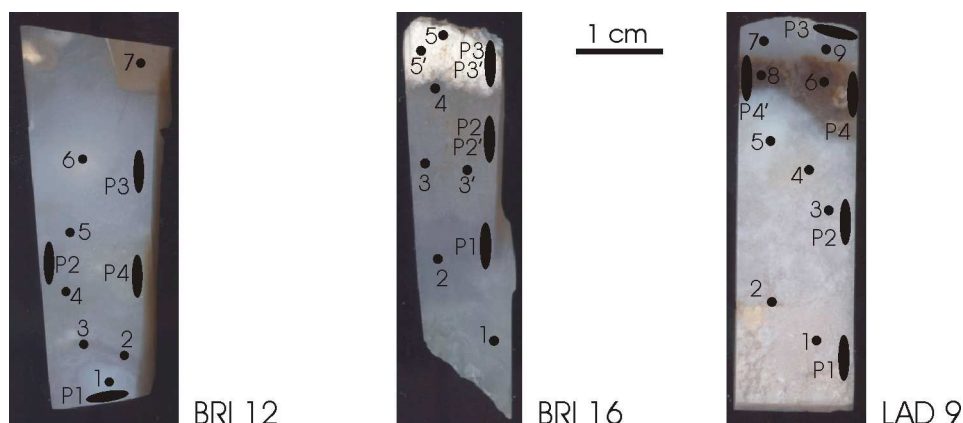
- La muestra CMO-3 es un nódulo silíceo que reemplaza una dolomicrita dura en la que se encuentra una geoda con cemento de cristales de cuarzo hialino de hasta 8 mm de largo. Se han realizado dos análisis: A) corresponde al cemento macrocristalino del interior de la geoda; B) está formada por mosaico de cuarzo en mosaico macro a microcristalino que reemplaza una dolomicrita intraclástica. En la interpretación se ha utilizado sólo el valor de B



(Tabla 8.1 y Fig. 8.1), lo que permite su comparación con los valores de otras muestras formadas por procesos de reemplazamiento o envejecimiento.

- La muestra BRI-12 es bastante heterogénea y se compone de cuarzo en mosaico de micro-criptocristalino a macrocristalino (Fig. 8.3). Se considera que representa procesos de envejecimiento de una roca opalina previa. Por otra parte hay variaciones en el color y la textura del cuarzo que podrían corresponder a bioturbaciones de raíces (análisis 1 y P1) o intraclastos (análisis 7 y P4), ya que también se han observado en la roca caja. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en los análisis del cuarzo por ablación láser varían de 20.7 a 22.6 ‰ y los de polvo de 22.7 a 24.8 ‰. A partir de los datos de polvo el valor medio considerado representativo de la muestra es 23.6 ‰ (Tabla 8.1 y Fig. 8.1).

- La muestra BRI-16 (Fig. 8.3) tiene una parte interna con heterogeneidades texturales en el cuarzo, que varía de mosaico micro a macrocristalino y dónde se reconocen posibles pseudomorfos de pequeñas lenticulas de yeso. La muestra presenta una banda externa (parte superior en la Fig. 8.3) de color blanco con abundante porosidad intercristalina. El rango de los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  de cuarzo por ablación láser es de 21.5 a 29.4 ‰ y los datos de polvo van de 24.1 a 26.1 ‰. En ella se repitieron los análisis 3 y 5, registrándose en la segunda medida un incremento de 1.4 ‰ y una disminución de 1 ‰ respectivamente. Pequeñas variaciones se registraron en la repetición de los análisis de polvo (0.2 y 0.4 ‰) y en el análisis de datos se usó el valor medio. A partir de los datos de polvo el valor medio considerado representativo de la muestra es 24.9 ‰ (Tabla 8.1 y Fig. 8.1).



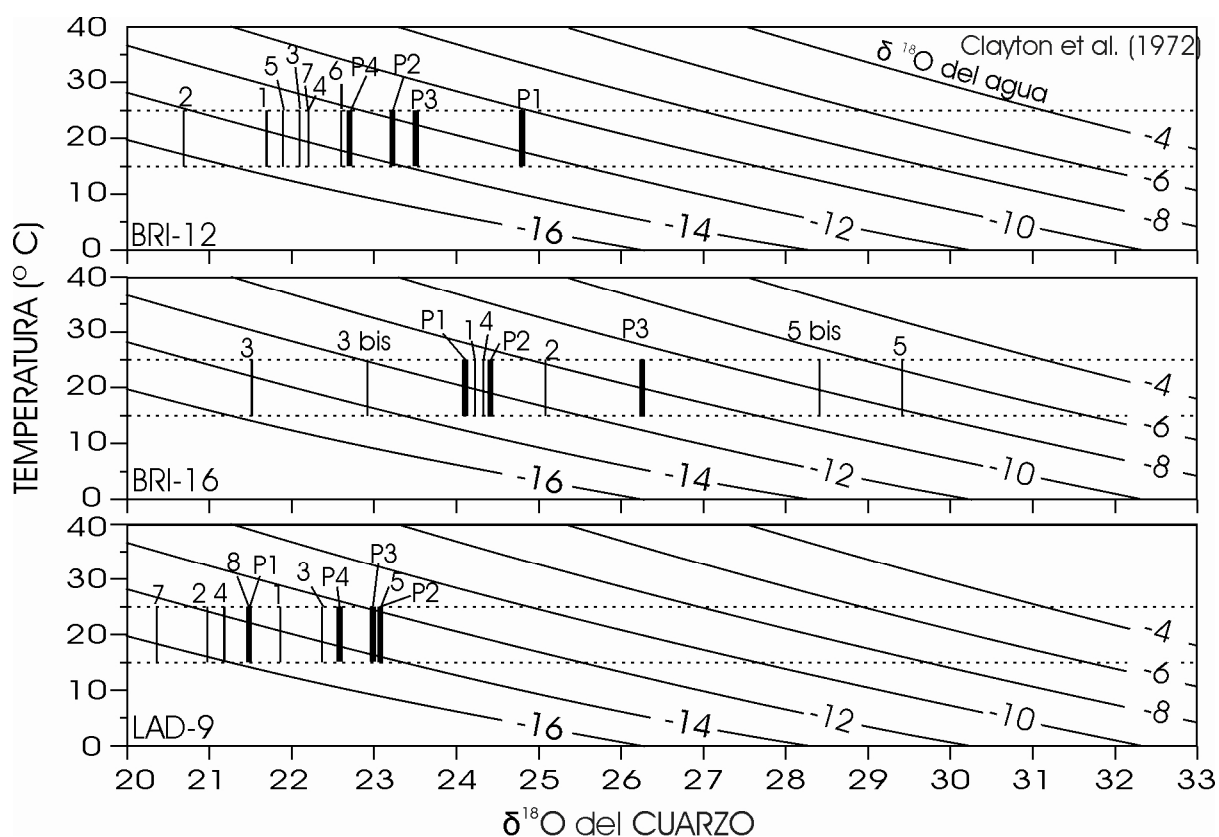
**Fig. 8.3.** Imágenes de las muestras usadas en la comparación de los análisis por ablación láser directa sobre la superficie de la muestra y a partir de polvo. Los puntos indican los análisis por ablación láser directa sobre la muestra, el diámetro de la incisión es de 1-3 mm. Las elipses indican las zonas de extracción de muestra para los análisis de polvo. Los análisis marcados con apóstrofe ( ' ) corresponden a los que en la Tabla 8.2 se marcan con "bis".

- La muestra LAD-9 (Fig. 8.3) está formada por cuarzo en mosaico de cripto a macrocristalino. En ella se diferencia una parte interna con pequeñas geodas cementadas por cuarzo macrocristalino y con pseudomorfos de posibles lenticulas de yeso e intraclastos y una banda de color marrón oscuro cerca de la superficie exterior. Los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  de cuarzo por ablación láser considerados fiables varían de 20.5 a 23.2 ‰ y los de polvo varía de 21.6 a 23.2 ‰. El análisis 2 se realizó en el cemento macrocristalino de una pequeña geoda incluida en la muestra. Pequeñas variaciones se registraron en la banda con materia orgánica, donde se realizaron los análisis de polvo P4 y P4 bis (variación de 0.4 ‰), en el análisis de datos se usó

el valor medio de ambos. A partir de los datos de polvo el valor medio considerado representativo de la muestra es 22.7 ‰ (Tabla 8.1 y Fig. 8.1).

### *Interpretación y discusión*

En los resultados obtenidos por ablación láser directa de los prismas de roca de las muestras BRI-12 y LAD-9 (Fig. 8.4) se observa claramente que se produce un fraccionamiento hacia valores de hasta 1-2 ‰ más ligeros que los análisis de polvo. En la muestra BRI-16 (Fig. 8.4) este efecto también se observa pero habría que comparar análisis por ablación directa y de polvo próximos entre sí y aun así no se observa en todos los casos. Además los datos de ablación directa presentan mayor dispersión. Esta dispersión puede ser consecuencia de: fraccionamiento debido a variaciones en la tasa de reacción dependiendo de la porosidad de la muestra o del fraccionamiento debido a que la evaporación es menos intensa al separarnos del punto de incisión. Una evaporación parcial de la roca puede favorecer el fraccionamiento a valores más ligeros durante el análisis.



**Fig. 8.4.** Diagrama de la relación entre  $\delta^{18}\text{O}$  del cuarzo y del agua para una temperatura ambiental media estimada de 15-25° C, calculado para las muestras **BRI-12**, **BRI-16** y **LAD-9**. Las líneas verticales gruesas indican el valor medio de los datos de polvo (P), las líneas finas los valores de ablación láser de los prismas.

Centrándonos en los datos de muestras de polvo (aunque también apreciable en algunos datos de ablación láser directa) se han observado algunos aspectos relevantes:

a) Las muestras BRI-12 y LAD- 9 presentan variaciones en las distintas partes que podrían deberse a la herencia de rasgos químicos propios de la roca reemplazada (intraclastos, pseudomorfos de lenticulas de yeso, etc.). En LAD-9 la banda oscura puede estar enriquecida en materia orgánica, en función del residuo negro de posible naturaleza carbonosa y la mayor destrucción de muestra producida, sin embargo no se observa una variación significativa en el

valor del polvo de esta zona, aunque los valores de ablación directa son más ligeros y variables, quizá debido a una mayor susceptibilidad de la técnica a la presencia de la materia orgánica.

b) La muestra BRI-16 presenta una capa externa de alteración actual (rodeando la muestra) más porosa y enriquecida en  $^{18}\text{O}$  que puede corresponder a meteorización y como consecuencia un enriquecimiento preferente de los isótopos ligeros.

c) En la muestra LAD-9 el valor más ligero del cemento de la geoda puede representar una última etapa de silicificación a partir de aguas más ligeras.

El valor isotópico más ligero que muestra el cemento de la muestra MCO-3 puede indicar una etapa final de silicificación en condiciones menos evaporíticas que las anteriores. Aunque también podría deberse a la diferencia del tipo de aguas que dan lugar al cemento del hueco. Estas aguas, al rellenar un hueco más grande (y por tanto quizá con mayor circulación de agua) que el agua intersticial del carbonato a partir de la que se produce el reemplazamiento, estarían fuera del equilibrio químico con la roca carbonática que se reemplaza.

En general se ha observado que los análisis son variables dentro de una misma muestra y la variación puede ser más acusada en los análisis por ablación láser directa de la muestra, posiblemente debidas al método analítico y a heterogeneidades heredadas de la roca caja. Los datos de ablación directa de la muestra presentan una desviación media de hasta 1-2 ‰ hacia valores más ligeros. La existencia de procesos de envejecimiento también puede influir en la variabilidad isotópica a pequeña escala. La disolución de la capa superficial de nódulos de sílex durante la meteorización puede dar lugar a un enriquecimiento en el isótopo pesado, quizá debido a una mayor movilidad del isótopo ligero.

A modo de consideración final podemos decir que los estudios de isótopos estables en sílex continentales pueden reflejar variaciones climáticas de temperatura pero su utilización con fines paleoclimáticos ha de hacerse con cuidado ya que influyen numerosas variables.

### 8.1.2. Análisis de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos

#### 8.1.2.1. Análisis isotópicos

##### Resultados

La mayor parte de las muestras estudiadas pertenecen a la Unidad Intermedia. En las muestras de roca total seleccionadas se han analizado calcita y/o dolomita.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las calcitas varían de -9,05 a -1,87 ‰ (Tabla 8.3 y Fig. 8.5) y presentan un valor medio de  $-6,43 \pm 1,41$  ‰ (media  $\pm$  una desviación estándar). El rango en el que varían los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscila entre -13,8 a -4,11 ‰, con un valor medio de  $-9,17 \pm 1,92$  ‰.

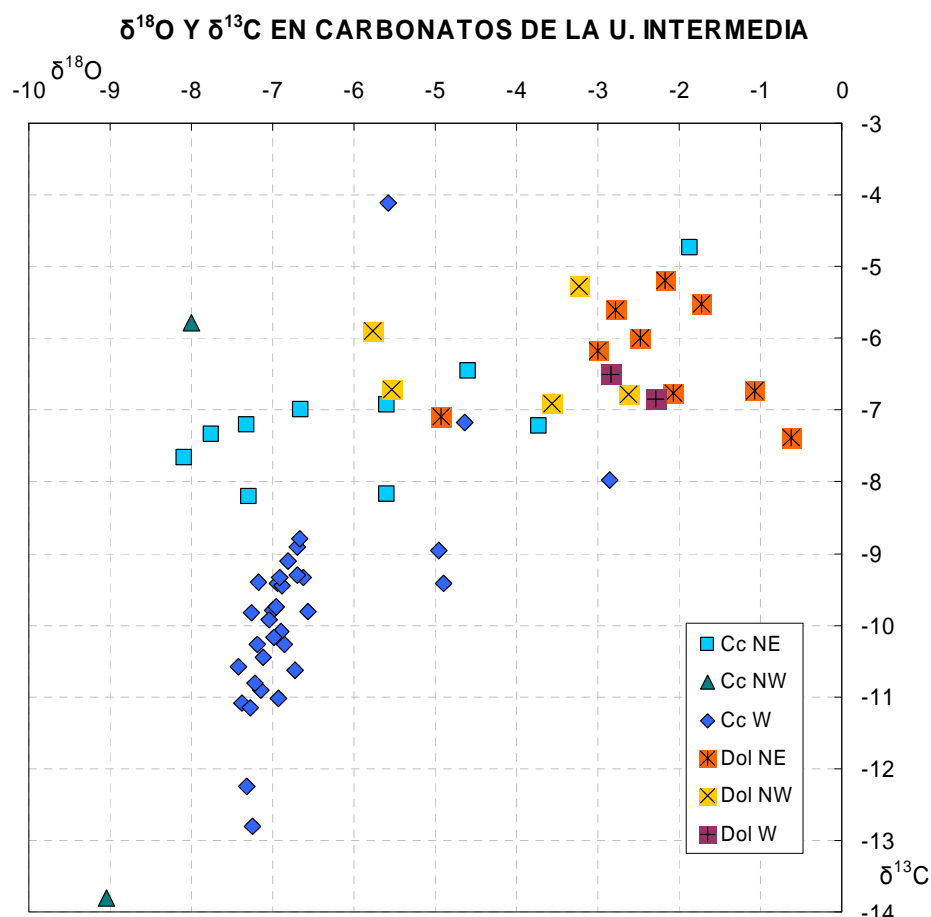
Las muestras de dolomita por su parte presentan un rango de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -5,77 y -0,62 ‰, con un valor medio de  $-2,92 \pm 1,45$  ‰. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilan entre -7,38 y -5,19 ‰, el valor medio es de  $-6,34 \pm 0,68$  ‰.

**Tabla 8.3.** Resultados de los análisis isotópicos de carbonatos con indicación de su mineralogía, secuencia sedimentaria a la que pertenecen, muestra primaria o diagenética y facies. Cc = calcita; Dol = dolomita; (Y in) = indicios de yeso.

Zona	Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ PDB	$\delta^{13}\text{C}$ PDB	Mine.	Sec. Sedim.	Primaria / Diagenét.	Facies y ambiente sedimentario / Facies diagenética
NE	BRI-11	-8,09	-7,66	Cc (Y in)	I-1a	Diagenética	Dedolomita, calcitización
	BRI-13	-7,75	-7,33	Cc (Y in)	I-1a	Primaria	Caliza micrítica palustre
	BRI-7-V	-1,87	-4,73	Cc (Y in)	I-1a	Diagenética	Micrita en dolocreta, calcitización lutitas
	BRI-7-V	-2,78	-5,61	Dol (Y in)	I-1a	Diagenética	Dolocreta, dolomitización lutitas
	CSP-5	-4,93	-7,09	Dol	I-1c	Primaria	Dolomicrita palustre
	CSY-4	-3,00	-6,18	Dol	I-2	Primaria	Dolomicrita palustre
	CSY-7	-2,17	-5,19	Dol	I-2	Primaria	Dolomicrita palustre
	CSY-10	-4,60	-6,45	Cc	I-1c	Diagenética	Dedolomía, calcitización dolomicrita
	CSY-10	-1,73	-5,52	Dol	I-1c	Primaria	Dolomicrita palustre
	CSY-15	-6,65	-7,00	Cc	I-1a	Diagenética	Dedolomía, calcitización dolomicrita
	JAD-13	-7,29	-8,20	Cc (Y in)	I-2a	Primaria	Caliza micrítica palustre
	JAD-15-D-Si-RC	-7,32	-7,21	Cc (Y in)	I-2a	Primaria	Caliza micrítica palustre
	JAD-18-RC	-5,60	-6,93	Cc (Y in)	I-2a	Primaria	Caliza micrítica palustre
	LAD-7-CLARO	-1,07	-6,73	Dol	I-1a	Primaria	Dolomicrita palustre
	LAD-14	-0,62	-7,38	Dol	I-1a	Primaria	Dolomicrita palustre
	MDX-29	-5,59	-8,18	Cc	I-2	Diagenética	Dedolomía, calcitización dolomicrita
	MDX-29	-2,07	-6,77	Dol	I-2	Primaria	Dolomicrita palustre
	MDX-31	-3,73	-7,22	Cc	I-2	Primaria	Cristales edáficos de NFC
	MDX-31	-2,48	-5,99	Dol	I-2	Primaria	Dolomicrita palustre
NW	CE-7	-3,23	-5,27	Dol	IV-1	Diagenética	Dolomicrita recristalizada
	CE-11	-5,54	-6,71	Dol	IV-1	Primaria	Dolomicrita palustre
	M50-3	-8,00	-5,79	Cc	III	Diagenética	Dedolomía, calcitización dolomicrita
	M50-13-D-BIS	-5,77	-5,89	Dol	IV	Primaria	Dolomicrita palustre
	M50-32	-2,63	-6,78	Dol	IV-2	Primaria	Dolomicrita palustre
	M50-36	-3,57	-6,92	Dol	IV-1	Primaria	Dolomicrita palustre
	M50-42	-9,05	-13,80	Cc	IV-1	Diagenética	Calcita fibroso-radiada, calcitización lutitas
W	BAT-19	-7,42	-10,58	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	BAT-29	-7,38	-11,08	Cc	VI-2	Primaria	Caliza micrítica con diatomeas, palustre
	BAT-33	-4,64	-7,17	Cc	VIII-1	Primaria	Caliza fosilífera, relleno de cavidades
	BAT-37	-7,00	-9,80	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	BAT-48-D	-7,26	-9,83	Cc	VI-1d	Primaria	Biomicroita brechoide, palustre
	BAT-49	-7,12	-10,45	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	BAT-53-BC	-7,19	-10,27	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	BAT-57-RC	-7,14	-10,91	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	BAT-62	-2,85	-7,98	Cc	V-4	Diagenética	Cementos de calcita en dolocretas
	BAT-62	-2,84	-6,51	<b>Dol</b>	V-4	Diagenética	Dolocreta con mallas de raíces, dolm. lut.
	BAT-66	-6,72	-10,63	Cc	V-4	<i>Diagenética</i>	<i>Calcreta con mallas, calcitización lutitas</i>
	BAT-68	-4,90	-9,42	Cc	V-2	Diagenética	Cementos de calcita en dolocretas
	BAT-68	-2,29	-6,84	<b>Dol</b>	V-2	Diagenética	Dolocreta con mallas de raíces, dolm. lut.
	BAT-69-BIS	-6,93	-11,02	Cc	V-2	<i>Diagenética</i>	<i>Calcreta con mallas, calcitización lutitas</i>
	BAT-78	-6,70	-8,91	Cc	VI-1	Primaria	Caliza intraclástica con canales, palustre
	BAT-86-D	-7,18	-9,40	Cc	VI-1	Primaria	Caliza intraclástica, palustre
	BAT-89-D	-4,95	-8,96	Cc	V-2	Diagenética	Calcita fibroso-radiada, calcitización lutitas
	BAT-94-BC	-7,04	-9,93	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	BAT-96-BC	-6,57	-9,81	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	ESQ-1	-7,24	-12,80	Cc	V-3	Diagenética	Calcreta con mallas, calcitización lutitas
	ESQ-4	-6,85	-10,26	Cc	V-3	<i>Primaria</i>	<i>Montículo caliza brechoide, precipitación</i>
	ESQ-9	-6,66	-8,79	Cc	VI-1	Primaria	Caliza intraclástica con canales, palustre

W	ESQ-10	-6,63	-9,34	Cc	V-3	Primaria	Montículo caliza brechoide, precipitación
	ESQ-11-RC	-6,81	-9,10	Cc	VI-1	Primaria	Caliza intraclástica con canales, palustre
	ESQ-17-D	-7,32	-12,25	Cc	V-3	Diagenética	Calcreta con mallas, calcitización lutitas
	ESQ-41	-6,90	-10,08	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	ESQ-43	-6,94	-9,42	Cc	VI-1	Primaria	Caliza intraclástica con canales, palustre
	ESQ-45	-7,22	-10,81	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
	ESQ-53	-7,28	-11,15	Cc	V-3	Diagenética	Calcreta con mallas, calcitización lutitas
	ESQ-56	-6,98	-10,17	Cc	V-3	Diagenética	Calcreta con mallas, calcitización lutitas
	ESQ-65	-6,95	-9,74	Cc	V-3	Diagenética	Calcreta con mallas, calcitización lutitas
	ESQ-67	-6,70	-9,30	Cc	V-3	Diagenética	Calcreta con mallas, calcitización lutitas
	ESQ-68	-6,88	-9,45	Cc	V-3	Diagenética	Calcreta con mallas, calcitización lutitas
	ESQ-79	-5,58	-4,11	Cc	VIII-2	Primaria	Caliza lac. somera, relleno subsidencias
	ESQ-91	-6,91	-9,33	Cc	V-1	Diagenética	Calcreta nodular, calcitización lutitas
Zona	Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ PDB	$\delta^{13}\text{C}$ PDB	Mine.	Sec. Selim.	Primaria / Diagenét.	Facies y ambiente sedimentario / Facies y proceso diagenético

Tabla 8.3. Continuación.

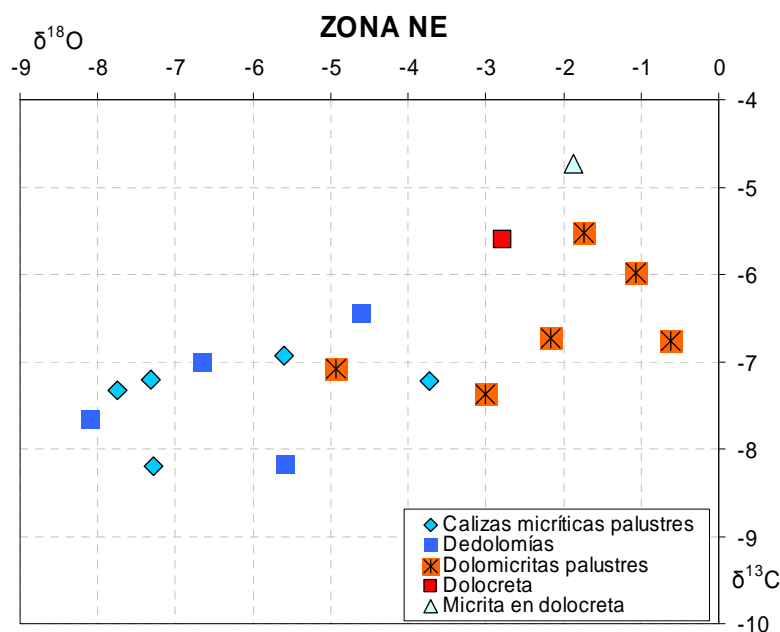


**Fig. 8.5.** Valores isotópicos de todas las muestras de carbonato analizadas en la Unidad Intermedia del Mioceno que muestra la dispersión general de los datos. Se clasifican en función de la mineralogía calcítica (Cc) o dolomítica (Dol) y según la zona geográfica noreste (NE), noroeste (NW) u oeste (W).

#### Zona NE

La mayoría de las calcitas analizadas en la Zona NE tienen un rango de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -8,09 y -3,73 ‰; con un valor medio de  $-6,29 \pm 1,50$  ‰. Los datos de  $\delta^{13}\text{C}$  varían entre -8,2 y -6,45 ‰ y la media es  $-7,35 \pm 0,58$  ‰. (Fig. 8.6). Corresponden a calizas primarias y diagenéticas. Las calizas sedimentarias son micritas intraclásticas (BRI-13) y

biomicritas (JAD-13, 15 y 18) de ambiente palustre. Las diagenéticas se formaron por calcitización de dolomicritas (dedolomitas: BRI-11, CSY-10, CSY-15 y MDX-29) y una de ellas (MDX-31) corresponde a la formación de NFC en un contexto edáfico.



**Fig. 8.6.** Valores isotópicos de las muestras de carbonatos analizadas en la Zona NE.

Fuera de este grupo y con valores significativamente más pesados se encuentra la muestra de calcita (CSY-7-V), formada por calcitización relacionada con una dolocreta.

Las dolomitas de esta zona se agrupan entre los valores de  $-4,93$  y  $-0,62$  ‰ para el  $\delta^{18}\text{O}$ ; con un valor medio de  $-2,32 \pm 1,24$  ‰. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilan entre  $-7,38$  y  $-5,19$  ‰, con una media de  $-6,27 \pm 0,76$  ‰. Todas las muestras salvo una corresponden a dolomicritas de ambiente palustre carbonático con magnesio, la muestra diferente pertenece a una dolocreta en llanura lutítica.

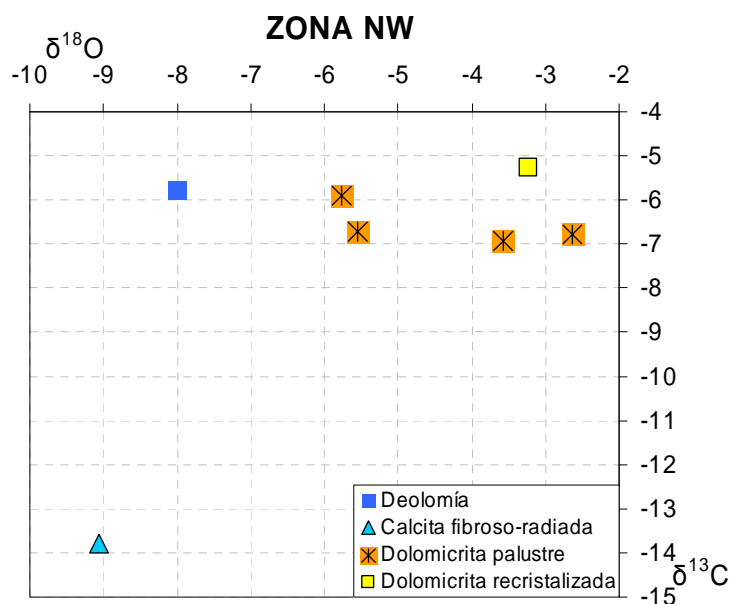
#### Zona NW

Los datos de calizas en la Zona NW se limitan a dos muestras de origen diagenético. Una de ellas (M50-3) es más pesada que la segunda (sobre todo respecto al  $\delta^{13}\text{C}$ ) y tiene valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-8,00$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-5,79$ . Corresponde a una dedolomía formada por calcitización de una dolomicrita palustre o lacustre somera y sus valores isotópicos son comparables a las dedolomías de la Zona NE. La otra presenta valores muy ligeros, con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-9,05$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-13,80$ . Corresponde a una caliza fibroso-radiada (M50-42), con cristales monocristalinos (ver capítulo 9. Procesos diagenéticos) formada por reemplazamiento de lutitas en agregados del ambiente de margen lacustre (Fig. 8.7).

Las dolomías definen un grupo en el que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  oscilan entre  $-5,77$  y  $-2,63$  ‰, con una media de  $-4,15 \pm 1,42$  ‰. El  $\delta^{13}\text{C}$  varía entre  $-6,92$  y  $-5,27$  ‰ con un valor medio de  $-6,31 \pm 0,71$  ‰. Casi todas estas muestras (salvo CE-7) representan dolomicritas palustres que corresponden a posiciones estratigráficas más altas (M50-32 y M50-36) tienen valores significativamente más ligeros respecto al oxígeno. La CE-7 corresponde a una



dolomicrita recristalizada y tiene valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de -3,23 y  $\delta^{13}\text{C}$  de -5,27; que son más pesados que la media de las dolomicritas palustres de esta zona.



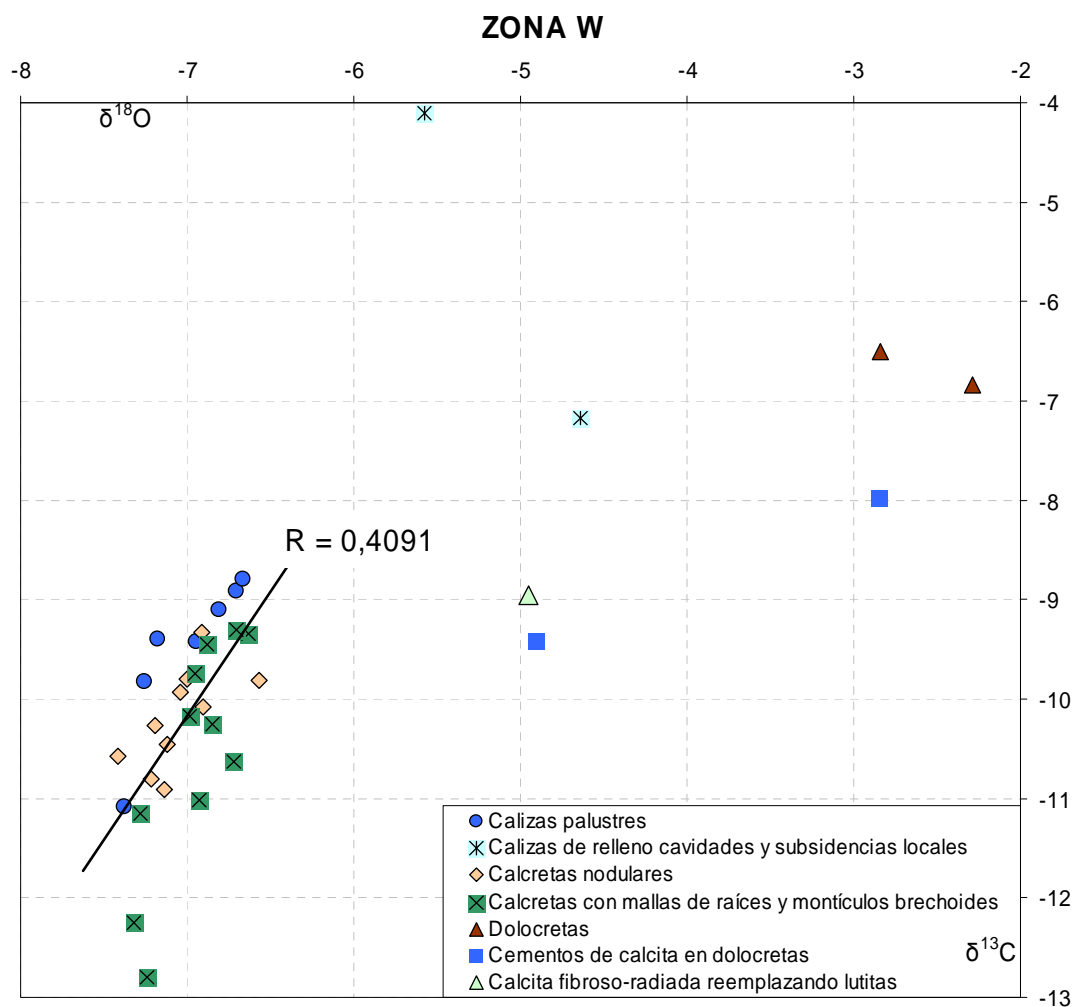
**Fig. 8.7.** Valores isotópicos de las muestras de carbonatos analizadas en la Zona NW.

#### Zona W

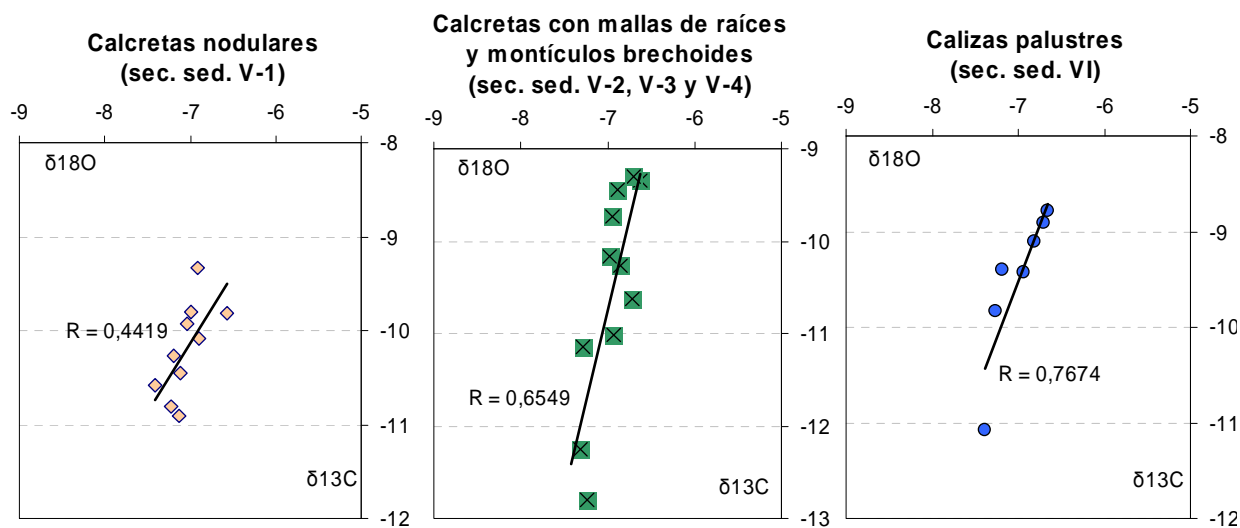
En la Zona W se han analizado 31 muestras de calizas de distintos tipos y 2 de dolocretas. En las calizas se identifica claramente un grupo de 28 muestras formado por calcretas nodulares desarrolladas en las lutitas sepiolíticas de ambiente palustre (secuencias tipo V-1), calcretas laminares de llanura lutítica alcalina y montículos brechoides (secuencias tipo V-2, V-3 y V-4), y calizas del ambiente palustre carbonático de margen lacustre (secuencias tipo VI). El grupo presenta valores de  $\delta^{18}\text{O}$  que oscilan entre -7,42 y -6,57 ‰, con una media de  $-7,00 \pm 0,24$  ‰ (Fig. 8.8). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se dispersan un poco más y son bastante ligeros, variando entre -12,8 y -8,79 ‰, con un valor medio de  $-10,16 \pm 0,95$  ‰ — estos datos coinciden con los de Pozo *et al.* (2006) en las mismas facies del afloramiento de Valdeinfierno—.

Los valores de calcretas nodulares (Fig. 8.9) se ajustan a una recta de regresión con pendiente positiva e índice de correlación  $R = 0,44$  relativamente bajo, aunque están bien agrupadas.

Las calcretas con mallas de raíces (Fig. 8.9) se ajustan a una recta con índice de correlación  $R = 0,65$ . Si tenemos en cuenta los datos litoestratigráficas y sedimentológicos (capítulo 6), puede establecerse una correlación entre el valor isotópico y la posición de la muestra: las muestras con valores más negativos corresponden a la parte baja del tramo formado por varias secuencias calcretas con mallas de raíces (p. ej. niveles 2 a 8 de la Fig. 6.26 o niveles 2 a 7 de la Fig. 6.28) y los valores menos negativos representan muestras de la parte alta del tramo.



**Fig. 8.8.** Valores isotópicos de carbonatos de la Zona Oeste en función del ambiente sedimentario y de las secuencias en las que se incluyen. V-I: calizas de ambiente palustre con sepiolita; V-2, 3 y 4: calcretas de llanura lutítica con esmectitas; V\* caliza cristalina formada por reemplazamiento de las lutitas esmectíticas; VI-1: ambiente palustre sin sepiolita; VI-2: ambiente palustre con sepiolita. Cc = calcita.



**Fig. 8.9.** Recta de regresión e índice de correlación de los tres tipos de calizas que forman el grupo bien definido y con valores isotópicos bajos de la Zona W.

En las calizas palustres (Fig. 8.9) se observa un índice de correlación de los valores isotópicos relativamente alto,  $R = 0,77$  (aunque este valor no es muy significativo debido al escaso número de muestras). Se trata de calizas palustres de agua dulce con frecuentes restos orgánicos (ostrácodos y caráceas), que pueden estar recrystalizadas.

Fuera del grupo de 28 muestras se encuentran otras cinco muestras (Fig. 8.8). Dos pertenecen a calizas del relleno de cavidades y a charcas diatomíticas formadas en zonas de subsidencias locales y son significativamente más pesadas que el grupo. Otras dos muestras corresponden a cementos de calcita incluidos en dolocretas y tienen valores intermedios entre las calcretas y las dolocretas. La última corresponde a cristales de calcita fibroso-radiados formados por reemplazamiento de esmectitas de llanura lutítica.

Las muestras de dolocreta, BAT-62 y BAT-68 (pertenecientes al afloramiento de Valdeinfierno) tienen respectivamente valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de -2,84 y -2,29 ‰; los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son -6,51 y -6,84 ‰. Se vinculan a mallas de raíces y se formaron por reemplazamiento de esmectitas de llanura lutítica.

### Interpretación y discusión

El análisis de isótopos estables de oxígeno y carbono en carbonatos continentales es una poderosa herramienta para interpretaciones paleoclimáticas y paleoambientales (p. ej. Cerling y Hay, 1986; Mack *et al.*, 2000). En carbonatos lacustres y palustres el valor de  $\delta^{18}\text{O}$  depende de la composición isotópica del cuerpo de agua, la cual está condicionada por la composición de agua de lluvia en la cuenca, la tasa de evaporación, la influencia de aguas subterráneas y cambios en el origen de las aguas. Además durante la precipitación del carbonato se producirá fraccionamiento debido a la temperatura del agua y a los procesos biológicos que intervengan (Alonso-Zarza, 2003b). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en los carbonatos lacustres y palustres dependen principalmente de factores biológicos (McKenzie, 1985). Lagos con altas tasas de productividad orgánica provocarán que los carbonatos precipitados en el lago tengan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  relativamente más bajos que los carbonatos formados en lagos con baja productividad (Kelts y Talbot, 1990). Por otra parte, el tipo de vegetación también influye en el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  del agua. Una alta proporción de plantas de tipo  $\text{C}_3$  (plantas con un proceso fotosintético basado en 3 átomos de carbono y propias de entornos poco calurosos) dará lugar a aguas con menor  $\delta^{13}\text{C}$ , y los carbonatos también tendrán un  $\delta^{13}\text{C}$  más bajo (Valero Garcés *et al.*, 1995).

Los estudios de isótopos estables se han utilizado en calcretas para diferenciar entre diferentes tipos de carbonatos autigénicos (p. ej. Quade y Cerling, 1990; Mack *et al.* 2000). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  del carbonato del suelo a profundidades mayores de 30 cm dependen de la proporción relativa de plantas  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ , la densidad de la cobertura vegetal (tasa de respiración del suelo) y de la cantidad de  $\text{CO}_2$  atmosférico que penetra el suelo, que es inversamente proporcional a la densidad de la cubierta vegetal (Cerling, 1984; Mack *et al.*, 2000; Alonso-Zarza, 2003b). Las plantas  $\text{C}_4$  son propias de condiciones cálidas y aportan al suelo más  $^{13}\text{C}$  que las plantas  $\text{C}_3$ , que incluyen árboles, arbustos y plantas de ambientes más frías (Cerling, 1984; Mack *et al.*, 2000; Alonso-Zarza, 2003b). La señal isotópica de los carbonatos puede verse afectada también por factores como influencia de aguas que han circulado por carbonatos marinos o aguas afectadas por procesos de descomposición de la materia orgánica (Mack *et al.*, 2000). El valor de  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos edáficos y otros tipos

de carbonatos autigénicos está relacionado con: la composición isotópica del agua de formación, la temperatura de cristalización y el fraccionamiento producido por evaporación (Cerling, 1984; Mack *et al.*, 2000).

#### Zona NE

En esta zona se observa poca variación en los valores de carbono y mucha en los de oxígeno, lo que indica una influencia orgánica equiparable en todas ellas y la existencia de aguas muy diluidas a muy evaporadas.

Las calizas micríticas y las dedolomitas reflejan aguas de formación diluidas con valores isotópicos similares (con  $\delta^{18}\text{O}$  entre -8.1 y -5.6 ‰), lo que indica que las aguas freáticas diagenéticas están vinculadas al sistema sedimentario. Aguas diluidas son habituales durante los procesos diagenéticos tempranos en cuencas miocenas (Arenas *et al.*, 1999).

Las dolomías corresponden en su mayoría (salvo BRI-7-V; Tabla 8.3) a dolomicritas palustres con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más pesados y más dispersos que los descritos para dolomicritas de margen lacustre en otras zonas (N, NW y W) de la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1995a). Lo que podría reflejar condiciones ligeramente más evaporíticas en esta Zona NE. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son similares a los obtenidos por estos autores y se interpretan como representativos de la participación de carbono con influencia vegetal en su formación (Calvo *et al.*, 1995a). Además estos datos son muy similares a los de dolocretas con clara influencia vegetal estudiadas por estos autores y a los obtenidos por nosotros en la Zona W.

En relación a las muestras formadas por calcita y dolomita se suele considerar que cuando ambos minerales se forman en equilibrio isotópico, en la dolomita se produce un enriquecimiento del  $\delta^{18}\text{O}$  de un 3-4‰ respecto a la calcita (Northrop y Clayton, 1966; Fritz y Smith, 1970) y que igualmente el  $\delta^{13}\text{C}$  incrementa sobre un 4.5 ‰ (Clayton *et al.*, 1968; Khoury *et al.*, 1982). En esta Zona NE las cuatro muestras con calcita y dolomita (dedolomitización parcial de las dolomicritas palustres), ninguna presenta diferencias de estos órdenes entre calcita y dolomita, lo que indica que ambos minerales se formaron a partir de aguas con una química diferente y en distinto momento.

La calcita de la muestra MDX-31, que está formada principalmente por NFC (Tabla 8.3), tiene valores de  $\delta^{18}\text{O}$  indicativos de aguas más evaporadas que las dedolomitas. Lo que junto con los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  claramente negativos, podría indicar formación de calcita en condiciones edáficas, tras la exposición de la dolomía palustre. En la escasa calcita encontrada en la dolocreta a la que pertenece la muestra BRI-7-V (Tabla 8.3), los valores relativamente altos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  pueden indicar una participación orgánica relativamente baja en su formación y la intervención de aguas considerablemente más evaporadas que en otras muestras.

En resumen podemos decir que en la Zona NE las calizas palustres se forman en relación a aguas diluidas, al igual que los frecuentes procesos diagenéticos tempranos (frecuentemente dedolomitización). Las dolomías palustres se pueden formar a partir de aguas más evaporadas que en otras zonas de la cuenca y con clara influencia vegetal. En esta zona los carbonatos palustres analizados representan una variedad en las condiciones ambientales y

en la evolución diagenética claramente mayor que los carbonatos palustres de las otras dos zonas de estudio, quizá indicativo de un contexto geomorfológico más dinámico.

#### Zona NW

En esta zona, al igual que en la Zona NE y a pesar del menor número de muestras analizadas, se observa escasa variación de los valores de carbono y grande en los de oxígeno. Por otro lado la covarianza C-O es baja. Según esto la influencia orgánica sería similar en todas las muestras (salvo en CE-7, mucho mayor) y las aguas variarían entre concentradas y diluidas.

Las calizas estudiadas en la Zona NW tienen valores muy diferentes, que indican procesos de formación diferentes. La dedolomía (M50-3) representa una formación a partir de aguas bastante diluidas y con posible participación de carbono de origen biológico (Calvo *et al.*, 1995a), apuntando a que podría tratarse de una calcreta freática con influencia edáfica. La caliza formada por reemplazamiento de lutitas por cristales fibroso-radiados representa una calcitización a partir de aguas muy ligeras, si consideramos, por ejemplo, una temperatura de formación de 20° C (representativa de condiciones ambientales) las aguas tendrían un  $\delta^{18}\text{O}$  próximo a -10 ‰ (Friedman y O'neil, 1977). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  indican una intensa participación de carbono orgánico.

Las dolomicritas palustres de esta Zona NW muestran señales isotópicas agrupadas hacia valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más ligeros o más pesados, pero no similares a los obtenidos por Calvo *et al.* (1995a) en dolomicritas de margen lacustre en esta y otras zonas próximas de la Cuenca de Madrid. Estos dos conjuntos de valores se interpretan como indicativos de la formación de dolomicritas en condiciones ambientales bien diferenciadas y con una concentración de las aguas del sistema palustre significativamente diferente. En cuanto a  $\delta^{13}\text{C}$  los valores son similares a los considerados por estos autores (y también a los valores de las dolomicritas de la Zona NE) y se considera que indican la presencia de carbono de origen vegetal en su formación. La dolomicrita recristalizada se vincularía a aguas freáticas relativamente evaporadas y con una influencia orgánica ligeramente menor.

La formación de las dolomías palustres de la Zona NW tuvo lugar en aguas que pudieron presentar distintos grados de evaporación y en ellas la influencia orgánica es apreciable. En las calizas diagenéticas los valores isotópicos indican que los procesos diagenéticos se produjeron en aguas más diluidas. En estas calizas la influencia orgánica es variable.

#### Zona W

En esta zona, si nos centramos en el grupo de 28 muestras de calcretas y calizas palustres, observamos valores de oxígeno con escasa variación, indicativo de aguas con una química similar. Por el contrario, el rango de variación en los valores de carbono es amplio, indicando una influencia orgánica variable.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del grupo de 28 muestras de calcretas y calizas palustres son bastante negativos (entre -6,5 y -7,5), indicando la participación de aguas diluidas en su formación. El estrecho rango de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  sugiere un origen meteórico de las aguas de formación y se aproximan bastante al rango de valores de -6 a -7 ‰ típico de calcretas y

carbonatos palustres de las cuencas miocenas españolas (Wright y Alonso-Zarza, 1992; Arenas *et al.*, 1999; Alonso-Zarza y Calvo 2000; Alonso-Zarza y Arenas, 2004).

Dentro de este grupo las calcretas nodulares y las calcretas con mallas de raíces tienen valores de  $\delta^{13}\text{C}$  muy negativos y bien agrupados en torno a -10 y -11‰. Reflejando que en la formación de las calcretas intervienen aguas con un claro aporte de carbono procedente de la materia orgánica del suelo y de  $\text{CO}_2$  edáfico procedente de la respiración de las plantas (Wright y Alonso-Zarza, 1992; Cerling y Hay, 1986). Esta idea apoya el origen vinculado a la presencia de mallas de raíces interpretado para su formación.

El valor medio de  $\delta^{13}\text{C}$  de la materia orgánica del suelo en ecosistemas dominados por plantas  $\text{C}_3$  es próximo a -27 ‰. A 25° C el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcita precipitada a partir de este carbono será de unos -12 ‰ (Liutkus y Wright, 2008). De forma análoga el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de la materia orgánica en ecosistemas con plantas  $\text{C}_4$  es de -10 a -15 ‰ y el  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcita precipitada a partir de este carbono a 25° C será de 0 a 5 ‰. El valor medio de las calcretas nodulares y con mallas de raíces es de -10,42 ‰, por lo que son indicativos de la presencia mayoritaria de plantas  $\text{C}_3$  en el entorno sedimentario (Cerling, 1984; Liutkus y Wright, 2008). Dado que nuestros datos se encuentran cerca del límite superior del intervalo, es posible considerar una ligera influencia de  $\text{CO}_2$  atmosférico (el  $\text{CO}_2$  atmosférico genera valores de  $\delta^{13}\text{C}$  cercanos al -6 ‰ en el  $\text{CO}_2$  del suelo; Cerling, 1984) o quizás la presencia de plantas  $\text{C}_4$  en baja o muy baja proporción.

En las calcretas con mallas de raíces hemos visto que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  mayores corresponden a muestras de la parte alta del tramo de lutitas con calcretas y los valores más bajos a muestras de la parte baja. Si consideramos una formación en equilibrio con aguas, por ejemplo, a 20° C, estos resultados representarían un incremento del valor de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de formación del 1 ‰ (Friedman y O'neil, 1977) durante la sedimentación del tramo. Este incremento podría representar condiciones sucesivamente más evaporíticas/áridas durante la sedimentación del tramo. Simultáneamente a este aumento de la evaporación, el incremento del  $\delta^{13}\text{C}$  podría interpretarse como una mayor proporción de plantas  $\text{C}_4$ -CAM o, lo más probable, una mayor influencia de  $\text{CO}_2$  atmosférico (Cerling, 1984). Esta evolución a condiciones más evaporíticas/áridas y con mayor influencia atmosférica corresponde a la estabilización del ambiente de llanura lutítica previa al desarrollo del ambiente de playa lacustre interpretado en el modelo sedimentario del la zona (Fig. 7.33 B y C).

Los valores más pesados que muestran las dolocretas respecto a las calcretas han sido interpretados en sedimentos similares de la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1995a) como consecuencia de dos posibles procesos: 1) el habitual enriquecimiento en  $\delta^{18}\text{O}$  que muestra la dolomita respecto a calcita cuando se forman en equilibrio isotópico (Northrop y Clayton, 1966; Fritz y Smith, 1970); 2) mayores tasas de evaporación durante la formación de dolocretas (Wright y Alonso-Zarza, 1992). A estos factores habría que añadir la posible presencia de una vegetación diferente (con mayor proporción de plantas  $\text{C}_4$  o CAM) o más escasa (Cerling, 1984; Alonso-Zarza, 2003b) durante la formación de las dolocretas.

Las aguas a partir de las que se formaron las dolocretas del afloramiento de Valdeinfierno (BAT-62 y BAT-68), posiblemente estuvieron en equilibrio isotópico con las aguas que originaron las calcretas del mismo afloramiento, pero las primeras más evaporadas.



Esta idea se basa en que las dolocretas presentan un enriquecimiento de  $\delta^{18}\text{O}$  próximo al 3-4‰ (Northrop y Clayton, 1966; Fritz y Smith, 1970) y próximo al 4,5 ‰ en el  $\delta^{13}\text{C}$  (Clayton *et al.* 1968; Khoury *et al.*, 1982) respecto a las calcretas. Por otra parte, las dolocretas y los cementos de calcita que incluyen tienen valores de  $\delta^{18}\text{O}$  que no cumplen estas proporciones, lo que representa una génesis fuera del equilibrio isotópico, es decir en diferentes momentos de la evolución eogenética. Este hecho concuerda con la formación de calcretas y dolocretas de forma conjunta y la posterior cementación de calcita en condiciones freáticas (ver capítulo 9).

Las calizas palustres presentan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  más pesados que las calcretas, lo que representaría un menor aporte de carbono de origen orgánico. También podría reflejar la presencia de una vegetación diferente en el seno del sistema palustre respecto a la llanura lutítica. Por otra parte la correlación relativamente buena entre  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  ( $R = 0.77$ ) es típica de carbonatos formados en lagos hidrológicamente cerrados (Talbot, 1990). En las calizas palustres de la Zona W se observa cierta correlación de los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ , esta correlación también está registrada por Bellanca *et al.* (1992) en estos mismos carbonatos, nuestros datos corresponden a la parte alta de la unidad I de estos autores.

Los índices de correlación en las calcretas con mallas de raíces y en las calizas palustres son suficientemente altos (mayores de 0.6) como para considerar que dentro de cada grupo las muestras están relacionadas genéticamente (Alonso-Zarza, 2003b; Talbot, 1990) — aunque el número de muestras no es suficiente para permitir un grado de confianza alto—. Por otro lado la recta de regresión positiva podría reflejar una evolución hacia condiciones más cálidas y secas (Talbot, 1990). La menor correlación que presentan los datos de calcretas nodulares ( $R = 0.44$ ) podría representar un entorno con frecuentes desequilibrios en la hidroquímica, lo que sería compatible con el ambiente palustre con surgencias freáticas, interpretado anteriormente (Fig. 7.32), en el que se desarrollan las calcretas nodulares.

La caliza del relleno una cavidad de colapso y la caliza lacustre somera de zonas de subsidencias locales (secuencias VIII y IX) tienen valores similares a los obtenidos por Bellanca *et al.* (1992) en facies que consideramos equivalentes (margas diatomíticas y calizas biocásticas). Estos autores los consideran representativos de cuerpos lacustres con baja evaporación y alta productividad primaria. En nuestro caso se observa una mayor influencia orgánica y quizá una mayor evaporación en la caliza del relleno de la cavidad.

En la muestra BAT-89-D, los cristales de calcita fibroso-radiada que reemplazan esmectitas verdes de llanura lutítica y con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más pesados que los carbonatos palustres suprayacentes, podrían estar vinculados al aporte de carbonato durante la formación del karst del techo de la unidad intermedia (Cañaveras *et al.* 1995), que se encuentra inmediatamente por encima del punto de muestreo (ver Fig. 9.20).

En general, en la Zona W hay que destacar el grupo de calcretas y calizas palustres, formadas a partir de aguas relativamente ligeras y que registran un cambio hacia condiciones ambientales ligeramente más cálidas y secas. Se reconocen fluctuaciones en la química de las aguas producidas por o en las surgencias freáticas. En ellas se aprecia un claro aporte de carbono procedente de materia orgánica y de  $\text{CO}_2$  edáfico, con plantas principalmente de tipo  $\text{C}_3$ . Las calcretas se incluyen en un tramo de varios metros de lutitas en el que se registra un

incremento de la evaporación y de la influencia del CO<sub>2</sub> atmosférico, indicativo de una estabilización de la llanura lutítica-playa lacustre. Las dolocretas de la Zona W, que en ocasiones se forman de forma simultánea a las calcretas, reflejan tasas de evaporación variables, aunque también pueden sufrir variaciones otros factores que influyen en su formación, como la cantidad y el tipo de vegetación.

Las calizas que rellenan cavidades formadas por hundimientos locales tienen valores de  $\delta^{18}\text{O}$  similares a los cuerpos de agua con escasa evaporación y alta productividad orgánica en los que se forman diatomitas. En las calizas de las cavidades la influencia de carbono de origen orgánico es mayor, posiblemente indicando mayor actividad vegetal.

## **8.2. Dataciones absolutas de ópalos con uranio mediante S.H.R.I.M.P.**

La datación de ópalos mediante SHRIMP se puede realizar mediante la serie del  $^{206}\text{Pb}$  -  $^{238}\text{U}$  o la del  $^{207}\text{Pb}$  -  $^{235}\text{U}$  (Nemchin *et al.*, 2006), obteniéndose frecuentemente diferentes edades con cada una, dependiendo el resultado de las características propias de la muestra.

Independientemente del método utilizado para calcular la edad del ópalo es necesario realizar una serie de correcciones destinadas a cuantificar la cantidad inicial de Pb común (no radiogénico) en la muestra. Estas correcciones se pueden realizar en base al  $^{204}\text{Pb}$  o al  $^{208}\text{Pb}$  (Nemchin, *et al.*, 2006). En muestras de ópalo la corrección basada en el  $^{204}\text{Pb}$  es similar a la que se hace comúnmente en la datación de zircones. Sin embargo el  $^{204}\text{Pb}$  suele ser escaso en los ópalos, haciéndose difícil su cuantificación, especialmente en muestras relativamente jóvenes. Por tanto la corrección basada en este isótopo puede llegar a ser difícil o inviable. La corrección del  $^{208}\text{Pb}$  se basa en que el  $^{232}\text{Th}$  es muy insoluble en la mayoría de las soluciones acuosas y por tanto la presencia de sus productos radiogénicos hijos (incluido el  $^{208}\text{Pb}$ ) será muy baja. Por este motivo se puede considerar que todo el  $^{208}\text{Pb}$  presente en los ópalos (formados a partir de soluciones acuosas) es común (no-radiogénico), pudiéndose utilizar la corrección en función del  $^{208}\text{Pb}$  (Nemchin, *et al.*, 2006).

En los casos en que no se conoce la proporción inicial de los diferentes isótopos del Pb no-radiogénicos ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$ ) de la muestra, puede ser válido realizar la datación mediante una isocrona lineal con tres dimensiones (3D:  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{238}\text{U}$ ) en la que se consideran ambas series (Nemchin, *et al.*, 2006) y se utilizan datos sin corregir respecto a la cantidad inicial de plomo común. Este procedimiento es el que consideramos más apropiado en nuestro caso y las edades obtenidas por este método se presentan como las más representativas (A. Nemchin, *com. pers.*, 2008).

### **8.2.1. Resultados**

Para poder realizar dataciones de ópalo mediante SHRIMP es necesario partir de muestras con cantidades mínimas de uranio de 20 ppm, aunque a mayor presencia de uranio, los resultados obtenidos tendrán mayor fiabilidad. En nuestro caso se han podido identificar dos muestras que *a priori* cumplen este requisito: PEL-5 y UB-2. Ambas pertenecen a la primera secuencia de la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid y se localizan en las proximidades de la Urbanización Los Berrocales, en el término municipal de Paracuellos del Jarama.

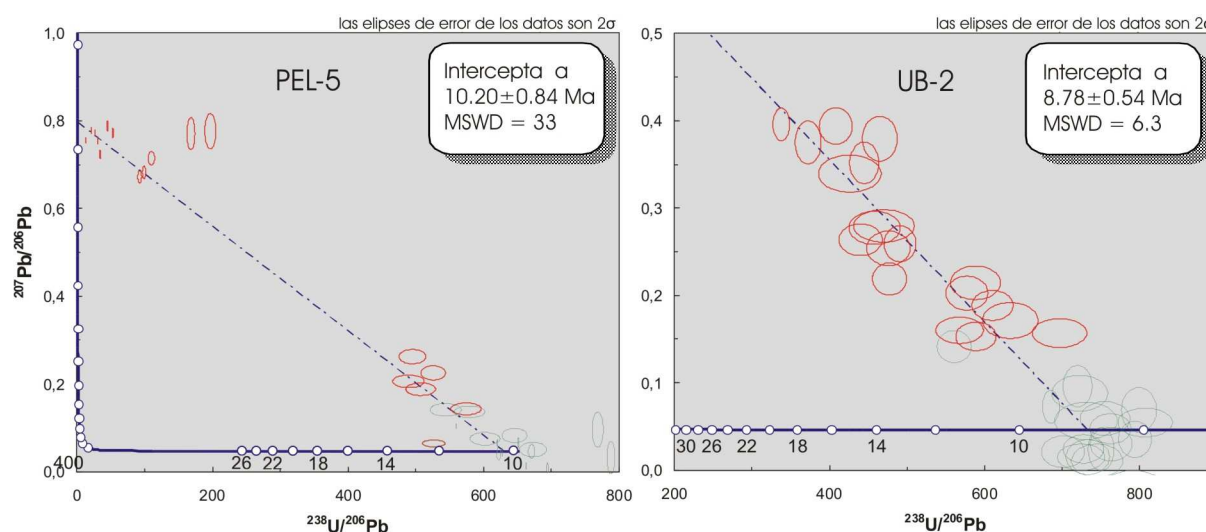
### 8.2.1.1. Datos estratigráficos de las muestras

La muestra PEL-5 pertenece al perfil del Arroyo de la Pelaya descrito por Bustillo y Alonzo-Zarza (2003). Su localización estratigráfica es la más alta de las dos muestras estudiadas y se sitúa a unos 7 m por debajo del techo de la primera secuencia de la Unidad Intermedia y a unos 90 m del techo de la sección que constituye la Unidad Intermedia en esta zona (Alonso *et al.*, 1986). Se ubica inmediatamente debajo del yacimiento de Paracuellos 4, correlacionable con el yacimiento de Paracuellos 5 (Alonso *et al.*, 1986) y que pertenece a la zona bioestratigráfica local F (Alcalá *et al.*, 1994; Herráez, 1993; Montes *et al.*, 2006). La zona bioestratigráfica local F constituye el segmento basal del Aragoniense superior, al que a partir de datos paleomagnéticos se le atribuyen en este área una edad de unos **13,7 m. a.** (Montes *et al.*, 2006). El ópalo analizado corresponde al reemplazamiento de niveles de sepiolita palustre incluidos en lutitas de zona distal de abanico aluvial y el ópalo fue posteriormente afectado por neoformación de dolomita (Bustillo y Alonzo-Zarza, 2007).

La muestra UB-2 pertenece a la columna Urbanización los Berrocales descrita en el capítulo 6 de esta tesis. Estratigráficamente se localiza más baja que la muestra anterior, justo a techo de la “unidad de arcillas verdes y carbonatos” (Brell *et al.*, 1985; Alonso *et al.*, 1986) y a unos 95 m del techo de la sección que constituye la Unidad Intermedia en esta zona (Alonso *et al.*, 1986). En esta unidad y unos metros por debajo del nivel de la muestra se encuentra el yacimiento de Paracuellos 6, con fauna representativa de la zona bioestratigráfica local D (Alcalá *et al.*, 1994; Herráez, 1993), a la que se le ha atribuido una edad de 14,7 m. a. con la ayuda de datos paleomagnéticos (Montes *et al.*, 2006). Por tanto el nivel de la muestra sería ligeramente más joven que la edad del yacimiento, aproximadamente unos **14,5 m. a.** El ópalo muestreado corresponde al reemplazamiento de una lutita en la llanura lutítica del margen de un lago salino con frecuente exposición subaérea.

### 8.2.1.2. Datos obtenidos mediante los análisis de SHRIMP

En la muestra PEL-5 se han realizado 18 análisis de SHRIMP, obteniéndose una concentración media de U de 168 ppm (Anexo III). La edad obtenida mediante la isocrona lineal de 3D es de  **$10,2 \pm 0,84$  m. a.** (Fig. 8.10), con un límite de confianza del 95 % (común para todas las edades presentadas aquí) y una MSWD (desviación cuadrática media



**Fig. 8.10.** Graficas de la isocrona lineal de 3D ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{238}\text{U}$ ) de las muestras PEL-5 y UB-2.

ponderada) = 33. Este valor es similar al obtenido a partir de la serie del  $^{206}\text{Pb} - ^{238}\text{U}$  corregida para el  $^{208}\text{Pb}$ , que aporta una edad de  **$10,5 \pm 0,54$  m. a.** (MSWD = 11,5).

En la muestra UB-2 se han realizado 19 análisis, obteniéndose una concentración media de U de 76 ppm (Anexo III), que es un valor relativamente bajo. La edad obtenida mediante la isocrona lineal de 3D es de  **$8,78 \pm 0,54$  m. a.** con una MSWD = 6,3 (Fig. 8.10). Si suponemos un enriquecimiento en Pb común inicial similar al de la muestra anterior debido a sus semejanzas genéticas y del contexto sedimentario, sería razonable considerar también como representativa (al igual que en la muestra anterior) la edad obtenida mediante la serie del  $^{206}\text{Pb} - ^{238}\text{U}$  corregida para el  $^{208}\text{Pb}$ , que nos da una edad de  **$9,20 \pm 0,38$  m. a.** (MSWD = 10,7). Vemos que este último rango de valores es tan solo 0,5 m. a. mayor que el obtenido mediante la isocrona 3D, por lo que, al igual que en la muestra PEL-5, los datos presentan cierta consistencia.

### 8.2.2. Interpretación y discusión

En la muestra PEL-5 los datos obtenidos mediante SHRIMP marcan una edad unos 2-4 m. a. más reciente que las consideradas mediante bioestratigrafía y paleomagnetismo para la sedimentación de los niveles que las contienen. En la muestra UB-2 la edad de SHRIMP es unos 5-6 m. a. más reciente. Aunque es importante considerar que la bioestratigrafía y el paleomagnetismo tampoco son absolutas y pueden conllevar cierto error, la diferencia puede deberse a varios motivos:

a) La formación de las silicificaciones no corresponde a procesos muy tempranos de formación de silcretas, como se ha considerado en capítulo de diagénesis, si no a una silicificación más tardía. En este supuesto las silicificaciones se producirían durante el Vallesiense inferior o Vallesiense superior, que corresponde al periodo en el que se produce el paso de la Unidad Intermedia a la Unidad Superior. Cabría suponer pues que las silicificaciones estarían vinculadas a un descenso muy acusado del nivel freático originado por la apertura de la cuenca y comienzo de su régimen exorreico. Lo cual parece poco factible, dada la ubicación de las silicificaciones a unos 90-95 m por debajo el techo de la serie que define a la Unidad Intermedia en esta zona (Alonso *et al.*, 1986).

b) Las zonas opalinas datadas dentro de las silcretas se formaron posteriormente a la génesis general de las silcretas. Hay que tener en cuenta que las fases opalinas son metaestables y con el tiempo se van transformando (Williams y Crerar, 1985) durante el proceso de envejecimiento.

c) Al tratarse de ópalos formados por reemplazamiento de arcillas presentan una alta heterogeneidad en su composición (intercrecimientos de fases, venas microscópicas), lo que los hace poco apropiados para obtener dataciones (Amelin y Back, 2006). La heterogeneidad da lugar a que ambas muestras presenten una gran desviación de las edades obtenidas en cada uno de los puntos de medida y esta desviación es la responsable de los altos valores de la MSWD, que indican que la dispersión de la regresión es mayor que las incertidumbres analíticas.

## 9. PROCESOS DIAGENÉTICOS

### 9.1. Silicificación

#### 9.1.1. Descripción de facies e interpretación

##### 9.1.1.1. Silicificación de carbonatos

##### Facies

##### Rocas de ópalo CT

Las rocas opalinas forman nódulos y niveles de ópalo CT discontinuos que aparecen de forma constante en la **Zona W** (ver Fig. 6.1 B). Se han reconocido dos tipos:

a) Asociadas a calcretas nodulares desarrolladas sobre lutitas sepiolíticas de ambiente palustre (secuencias sedimentarias V-1). Se localizan en la sección de Cerro Batallones y estratigráficamente se ubican a unos 4-8 m por debajo del techo de la Unidad Intermedia. Forman grandes nódulos métricos de morfologías irregulares y colores beige o marrón oscuro o muy oscuro. Lateralmente, en la sección de Valdeinfierno, dan lugar a pequeños nódulos alargados horizontalmente e incluidos en dolomicritas palustres ricas en sepiolita (secuencias sedimentarias VI-1a).

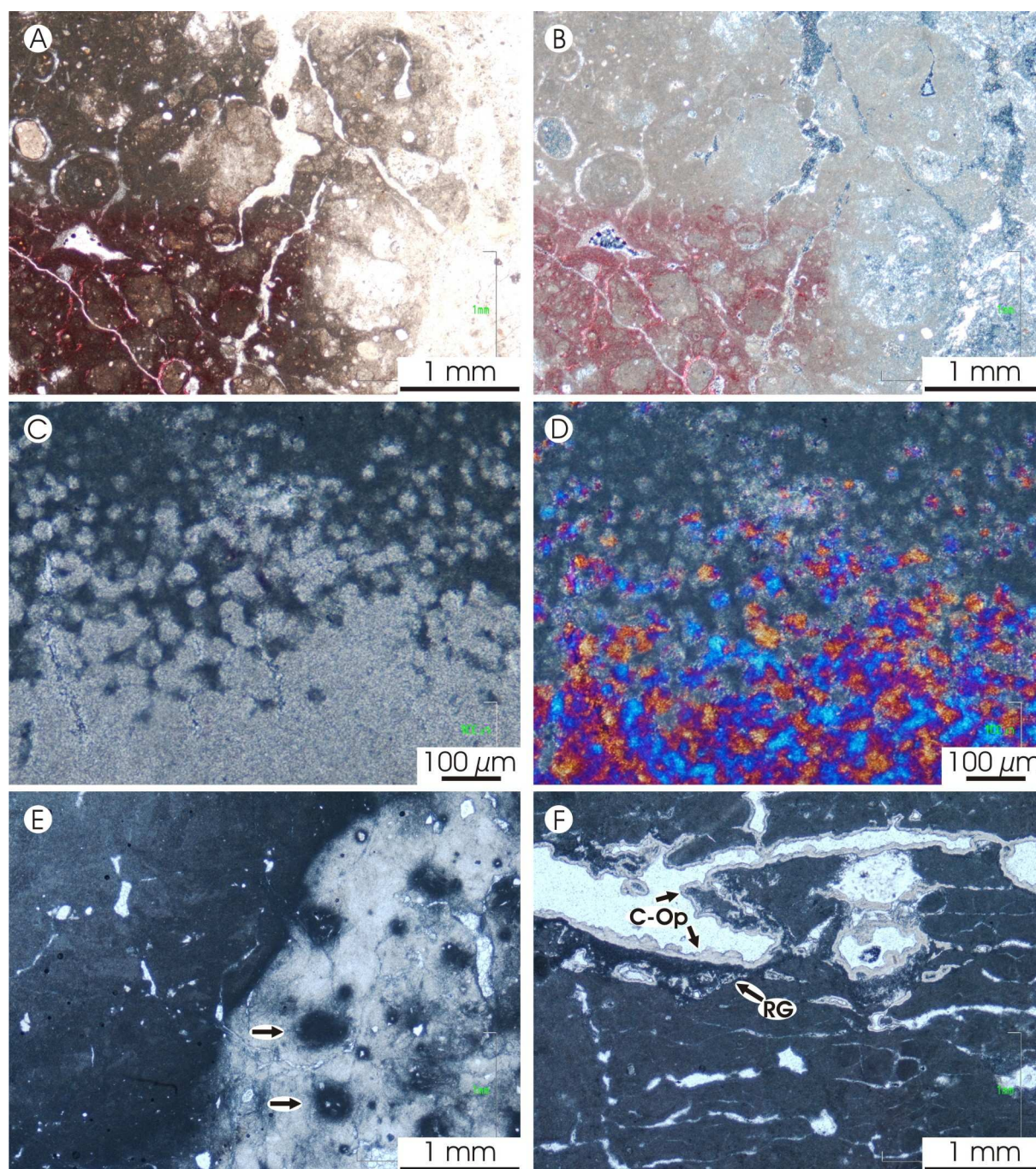
b) Asociadas a calcretas nodulares del ambiente de playa lacustre (similares a las secuencias sedimentarias V-1; ver Modelo Sedimentario de la Zona W en el capítulo 7). Se localizan en todo el sector de Esquivias y se ubican a 2-4 m por debajo del techo de la Unidad Intermedia. En la sección de Cerro Taragudo son más importantes (formando un nivel de 2 m de espesor; ver Fig. 6.28, tramo 8) y la parte superior del nivel afecta también a los carbonatos palustres suprayacentes (secuencia sedimentaria VI-1). Tienen colores beige, marrón o verde oscuro y un rasgo característico es la presencia de una banda oscura, casi negra, a techo. Lateralmente el nivel de Cerro Taragudo suele dar lugar a uno o dos niveles ondulados finos (10-20 cm) y a nódulos irregulares de tamaños variables, correlacionándose con casi todas las secciones del sector de Esquivias (Fig. 6.29 tramos 4 y 5; Fig. 6.30; Fig. 6.31 tramos 1 y 2; Fig. 6.32; Fig. 6.33 y Fig. 6.34).

La composición de los nódulos y niveles es principalmente ópalo CT (60-80%) con filosilicatos, posiblemente sepiolita y/o paligorskita, en proporciones del 5-30%, con bajas cantidades de cuarzo 5-15% y curiosamente no presenta carbonatos.

La silicificación no modifica la microtextura previa de la roca y afecta de forma diferencial a los distintos componentes. Afecta preferentemente a las zonas más lutíticas, que suelen corresponder a grietas y los espacios entre nódulos de caliza (Fig. 9.1 A y B). Los cementos de calcita esparítica suelen ser más resistentes a la silicificación. El ópalo no suele ser isótropo, si no que se trata de ópalo CT con birrefringencia estriada, diferenciándose dominios con fibras de elongación positiva (*length slow*; Fig. 9.1 C y D). Suelen observarse zonas que con nícoles cruzados tienen aspecto de cuarzo en mosaico criptocristalino, posiblemente debido a la presencia de bajas proporciones de este mineral. Son habituales los cementos tipo *rim* isopacos y botroidales de ópalo CT (variedad lusatita) y de cuarcina, en ocasiones complejos. Esta última puede dar paso hacia el interior del poro a fibras de



calcedonita en contacto neto o difuso. Son frecuentes pequeños oxihidróxidos de Fe o Mn en agregados fibroso-radiados de pocas decenas de micras o en agregados irregulares más grandes que aparecen sobre la superficie interna del poro e incluidos en los cementos silíceos.



**Fig. 9.1.** Fotomicrografías de ópalo CT en calcretas de la Zona W. **A)** Silicificación preferente de las zonas más lutíticas de las calcretas nodulares, y formación de ópalo CT con birrefringencia estriada. Cerro Batallones. **B)** Ídem. Nícoles cruzados. **C)** Ópalo CT con silicificación por islas de avance. La Cara Este. **D)** Ídem. El ópalo presenta birrefringencia estriada. Nícoles cruzados y placa de yeso. **E)** Borde neto de silicificación por ópalo CT incluyendo relictos de micrita (flechas) y una banda de micrita más oscura en el borde de silicificación. Los cementos no están silicificados. Cerro Taragudo. **F)** Zona con abundante porosidad en la se reconocen rellenos geopetales (RG) previos a una cementación de tipo rim tapizando todo el borde del poro (C-Op). Nícoles paralelos. La Cara Este.

El contacto de las zonas opalinas con la roca caja puede ser neto (Fig. 9.1 E), difuso (con una zona de transición de varios milímetros) o por islas de avance (Fig. 9.1 C y D).



Frecuentemente se observan sólo cementos tipo *rim* de ópalo CT —también se han encontrado de forma puntual cementos tipo *rim* de ópalo amorfo con textura fibrosa y espesor micrométrico incluidos en la porosidad de los montículos de caliza brechoide (secuencias sedimentarias V-3)—. Pueden darse zonas silicificadas sólo alrededor de los poros cementados por ópalo. En las calcretas en las que se han descrito rellenos geopetales los *rim*s de ópalo son posteriores al relleno geopetal (Fig. 9.1 F). Alrededor de los nódulos opalinos la micrita suele ser más densa que las zonas más alejadas.

### Sílex y sílex opalinos

Los sílex y sílex opalinos (compuestas por cuarzo y cuarzo-ópalo respectivamente) formadas por silicificación de carbonatos se han encontrado en las tres zonas de estudio: **NE**, **NW** y **W**. Están incluidas fundamentalmente en facies sedimentarias correspondientes a ambiente palustre y localmente lacustre somero. También se incluyen en facies diagenéticas, mayormente dedolomitas y pseudoesparitas.

En la **Zona NE** las rocas de la sílice se incluyen en calizas micríticas, dolomicritas, dolomicritas con sepiolita y margas (formadas por dolomita-sepiolita) de ambiente palustre, y también en dedolomitas. Estratigráficamente se ubican, en general, a techo de varias de las secuencias en las que se divide la Unidad Intermedia del Mioceno en esta zona (ver Fig 6.3). Se observa una clara diferenciación composicional en función del ambiente sedimentario en el que se formaron las rocas caja: en el ambiente palustre carbonático con sepiolita (secuencias sedimentarias I-2) son abundantes las rocas ricas en ópalo; mientras que en los ambientes palustre carbonático sin sepiolita y palustre evaporítico (secuencias sedimentarias I-1 y II respectivamente) sólo se han reconocido rocas de cuarzo (sílex) incluidas en los carbonatos. Las primeras se localizan en las secciones de Jadraque, Palazuelos y Muduex; las segundas en las de Brihuega y Los Yesares.

En esta Zona NE las rocas de la sílice incluidas en carbonatos forman zonas difusas con sílice dispersa, nódulos de bordes que pueden tener más de un metro de diámetro y niveles tabulares. En las facies de ambiente palustre con sepiolita hay niveles opalinos que pueden llegar a tener varios metros de anchura y más de 1 m de potencia. Los nódulos y niveles opalinos son de color blanco, crema o marrón más o menos oscuro. Es frecuente la mezcla de ópalo y cuarzo (sílex opalino), sobre todo a techo de los niveles. La parte interna de los niveles y los nódulos también puede estar compuesta exclusivamente por cuarzo.

Los niveles silíceos más potentes presentan un incremento de la sílice hacia techo (ver columnas de Palazuelos Este en Fig. 6.14 y Muduex detalle en Fig. 6.16). La parte inferior está formada por nódulos difusos o una alternancia de láminas de ópalo y dolomicritas que pasan gradualmente a una parte superior totalmente opalina. A veces los nódulos de ópalo tienen un núcleo no silicificado, con un borde externo neto y una disminución progresiva del ópalo hacia el interior. También son frecuentes nódulos aislados y zonas irregulares con bordes difusos y ópalo disperso (p. ej. columna de Jadraque Oeste en Fig. 6.15) en los que la silicificación es parcial, preservándose abundantes restos de la roca caja.

Los nódulos de sílex son especialmente abundantes en la sección de Brihuega, incluidos en calizas micríticas y dolomicritas de ambiente palustre, intercaladas entre niveles de esmectíticas de origen detrítico (ver Figs. 6.12 y 6.13). En la sección de Palazuelos son

frecuentes, junto con los nódulos y niveles opalinos, en los carbonatos palustres con sepiolita. También se encuentran en las dolomicritas de ambiente palustre evaporítico de la sección de Los Yesares. Los nódulos de sílex, así como las zonas de cuarzo en el interior de nódulos opalinos, son de color grisáceo, blanco, marrón-rojizo, negro o translúcido, y a veces (en Palazuelos) se han encontrado nódulos de color rojo. Las zonas con sílice dispersa compuesta por cuarzo presentan un oscurecimiento del color original del sedimento. En algunos casos (p. ej. secciones de Brihuega y Palazuelos) se han observado bioturbaciones con rellenos en menisco y rizolitos sólo en el borde externo de los nódulos (Fig. 9.2. A). Localmente se han encontrado carbonatos brechoides con relleno opalino en las grietas (en la sección de Jadraque; ver Fig. 7.2 A) y venas de sílex rojo de espesor centimétrico, horizontales y verticales conectadas con nódulos de sílex de tamaño métrico (en la sección de Palazuelos, Fig. 9.2. B).

La mineralogía de las rocas de la sílice es fundamentalmente ópalo CT y/o cuarzo. En las muestras de ópalo la reflexión del ópalo CT correspondiente a la cristobalita varía entorno a 4.11 Å, como suele ser usual en el ópalo CT de rocas de la sílice de ambiente superficial (Bustillo y Alonso -Zarza, 2003). Por otra parte una ligera subida del fondo de algunos difractogramas marca la posible presencia de pequeñas cantidades de ópalo A enmascaradas por el ópalo CT. La determinación del tipo de ópalo CT (Bustillo *et al.*, 2000) en presencia de sepiolita y cuarzo (el cuarzo está presente casi siempre y la sepiolita aparece frecuentemente, en ocasiones en proporciones importantes) es difícil debido a la interferencia de las reflexiones próximas a 4.3 de la tridimita, el cuarzo y la sepiolita. El cuarzo en mosaico suele tener un índice de cristalinidad alto (Murata y Norman, 1976), siendo algo menor en mosaicos cripto o microcristalinos. En los sílex de la sección de Brihuega y Los Yesares los difractogramas presentan un hombro a la izquierda del pico de 4.3 Å del cuarzo que puede corresponder a indicios de moganita.

En las zonas constituidas por ópalo dentro de los sílex opalinos se preserva la textura previa de la roca caja, que únicamente aparece más clara y con un color más intenso, reconociéndose los intraclastos y otros rasgos texturales primarios. Son frecuentes los relictos de dolomicrita, calcita cristalina u otros carbonatos, así como de granos detríticos de cuarzo y otros silicatos. Dentro de las zonas opalinas suele haber otras zonas irregulares, de bordes difusos, formadas por cuarzo en mosaico (cripto-macrocristalino), que son más abundantes en la parte superior de los niveles opalinos. También están reemplazados por cuarzo algunos intraclastos, bioclastos (p. ej. gasterópodos y algas verdes, ver Fig. 7.1 C) y pseudomorfos de lenticulas de yeso y de prismas de celestina.

En algunas zonas de las dolomicritas sólo los bordes de cementos de calcita macrocristalina están totalmente reemplazados por ópalo isótropo (Fig. 9.2. C) con frentes de silicificación por “islas de avance” (Bustillo, 1975). La dolomicrita circundante está sólo parcialmente opalizada (Fig. 9.2. C). Una silicificación diferencial es frecuente también en las dedolomitas (Fig. 9.2. D y E), en las que la silicificación afecta preferentemente a los restos de dolomicrita (con formación de ópalo) y en menor medida a la calcita cristalina más gruesa (con formación de cuarzo).

El ópalo CT generalmente es isótropo, pero cuando está incluido en margas de dolomita y sepiolita tiene birrefringencia estriada. Las observaciones de MEB muestran que

en estas zonas de birrefringencia estriada el ópalo tiene una microtextura similar a la sepiolita, pero está formado por fibras más cortas y gruesas. También se han encontrado lepiesferas de ópalo CT incluidas entre fibras de sepiolita parcialmente silicificadas.

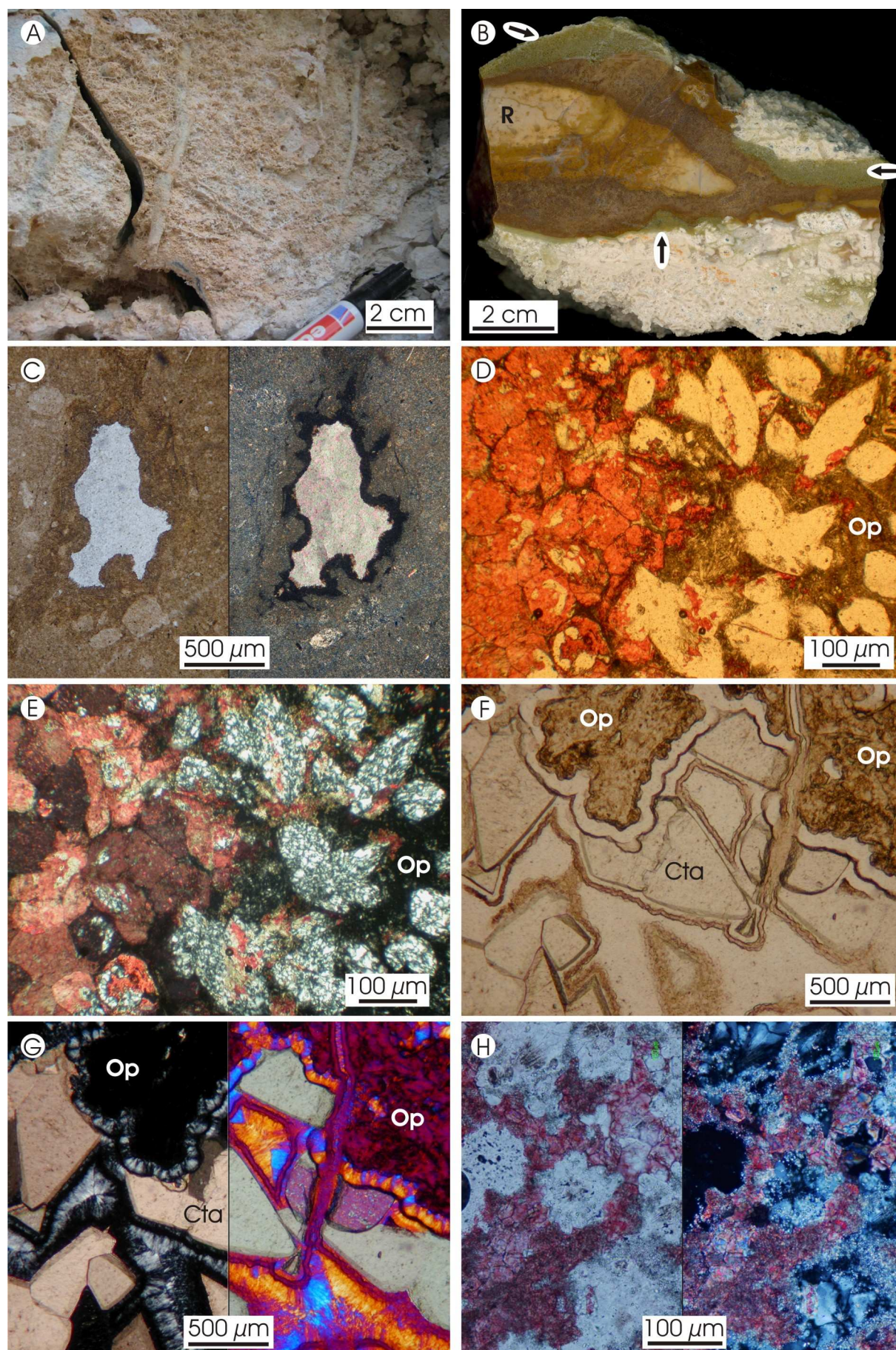
En los nódulos-niveles opalinos hay cementación en los moldes correspondientes a lenticulas de yeso, fracturas y otros poros. Estos cementos se pueden formar sólo de *rims* de ópalo o de alternancias de ópalo y cristales euhedrales de calcita (Fig. 9.2. F y G). También se han reconocido cementos tipo *rim* de ópalo o calcedonita que hacia el centro pasan a cuarzo en mosaico de micro a macrocristalino.

Los nódulos de sílex y las zonas de cuarzo incluidas en las partes más opalinas tienen una textura en mosaico con cristales de tamaño variable de micro a macrocristalino. Las características del sedimento original pueden estar borradas o muy difusas, pero es frecuente que las variaciones de tamaño de los cristales de cuarzo reflejen rasgos texturales similares a las de la roca caja. En los mosaicos se pueden distinguir fantasmas de las bioturbaciones de quironómidos con rellenos en menisco. En los sílex se han reconocido bordes de silicificación de tipo “islas de avance” (Bustillo, 1975) de calcedonita que dan paso a mosaicos de cuarzo microcristalino en los que también se incluyen abundantes cristales fibroso-radiados de calcedonita rodeados por impurezas. Otros bordes son difusos, y según aumenta la cantidad de cuarzo, los cementos de calcita presentes en la roca caja van siendo sustituidos por cuarzo hasta desaparecer. Son frecuentes los relictos de carbonato y zonas con impurezas opacas. Pseudomorfos de prismas de celestina también pueden reconocerse en los sílex. En la sección de Los Yesares hay abundantes cristales fibroso-radiados de cuarcina y cristales petaloidales de cuarzo (de elongación positiva o *length-slow*) que pueden estar incluidos en los mosaicos de cuarzo, aislados en la roca caja (Fig. 9.2. H) o en el interior de los pseudomorfos de lenticulas de yeso (Fig. 9.2. I). En esta zona no se ha encontrado calcedonita. En las secciones de Muduex y Brihuega también se han encontrado algunos cristales petaloidales y de cuarcina, pero son menos abundantes que en Los Yesares, predominando la calcedonita.

Las venas de sílex rojo de la sección de Palazuelos están formadas por mosaicos de cuarzo con relictos de cristales de calcita e incluyen también fragmentos de dolomicrita parcialmente silicificada a cuarzo. Rodeando al sílex hay una banda de caliza cristalina (dedolomita) de color verde (Fig. 9.2. B). En la sección de Jadraque se han encontrado nódulos de cuarzo pequeños (centimétricos) formados por láminas de color oscuro con forma de cementos gravitacionales (tipo “gota colgante”) y compuestas de cuarzo en mosaico cripto-microcristalino con inclusiones de opacos (que pueden corresponder a restos de materia orgánica).

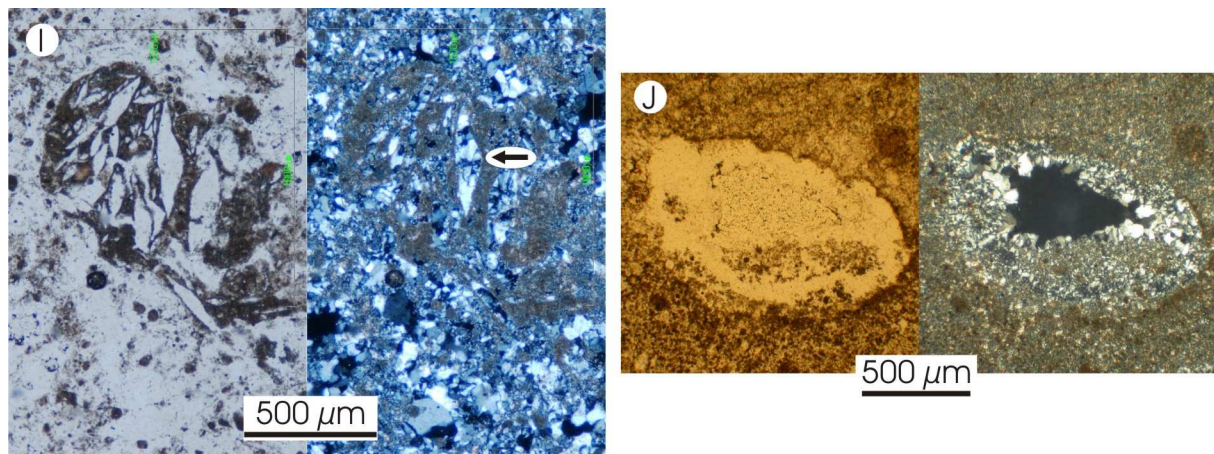
Las silicificaciones difusas con presencia de cuarzo, frecuentes en la Zona NE, se componen de pequeños cristales de cuarzo dispersos en la dolomicrita que localmente llegan a formar zonas de cuarzo en mosaico. Las zonas con cuarzo disperso son más favorables para observar rasgos texturales importantes, en ellas los intraclastos suelen presentar un comportamiento diferente al del resto de la roca, cuando tienen poca arcilla son más resistentes a la silicificación y cuando son más arcillosos se silicifican antes. La silicificación afecta preferentemente a los conductos de las bioturbaciones (como raíces y con rellenos en menisco) y generalmente quedan marcados por mosaicos de menor tamaño de cristales





**Fig. 9.2.** (Pié de figura en página siguiente).



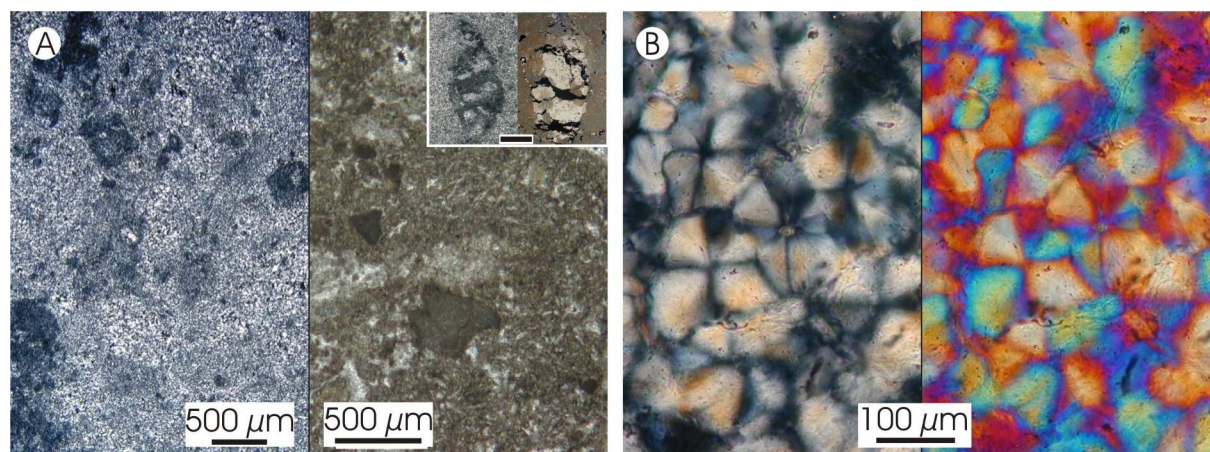


**Fig. 9.2.** Sílex y sílex opalinos incluidos en carbonatos de la Zona NE. **A)** Rizolitos de cuarzo formando mallas finas y raíces subverticales gruesas. Superficie de un nódulo de sílex. Brihuega. **B)** Sección pulida de una vena de sílex rojo con relictos de dolomicrita (R) rodeado por pseudoesparita verde (flechas). Palazuelos. **C)** Fotomicrografía de dolomicrita opalina con cemento de calcita con los bordes reemplazados por ópalo isótropo. Nícoles paralelos (izq.) y cruzados (dcha.). Jadraque. **D)** Fotomicrografía de una dolomicrita silicificada por ópalo CT isótropo (Op) incluyendo pseudomorfos de lenticulas de yeso formados por cuarzo en mosaico con relictos de calcita. La dedolomita (parte izquierda) incluye escasas zonas de cuarzo en mosaico. Nícoles paralelos. Palazuelos. **E)** Ídem. Nícoles cruzados. **F)** Fotomicrografía de una dolomicrita totalmente reemplaza por ópalo isótropo (Op) con porosidad con varias etapas de cementos: ópalo isótropo parcial o totalmente envejecido a calcedonita (fibroso-radiada), calcita rómbica (Cta) y calcedonita. Nícoles paralelos. Muduex. **G)** Ídem. Nícoles cruzados. (izq.) y placa de yeso (dcha.). **H)** Fotomicrografía de una dedolomita con restos de dolomicrita y cristales de cuarzo en rosetas. Nícoles paralelos (izq.) y cruzados (dcha.). Los Yesares. **I)** Fotomicrografía de un sílex de la sección de Los Yesares con relictos de un intraclasto de dolomicrita rico en pseudomorfos de lenticulas de yeso (flecha). Nícoles paralelos (izq.) y cruzados (dcha.). Los Yesares. **J)** Fotomicrografía de sílex con abundantes relictos de dolomicrita. Poro cementado con al menos dos etapas de rims de cuarzo y relleno geopetal micrítico intermedio. Nícoles paralelos (izq.) y cruzados (dcha.). Brihuega.

(cuarzo cripto o microcristalino). También hay algunas zonas (p. ej. bordes externos de los nódulos) formadas de cuarzo criptocristalino y con relieve alto. En algunos huecos hay rellenos geopetales de carbonato micrítico con cristales de cuarzo dispersos. Por otra parte los pseudomorfos de lenticulas de yeso pueden conservar su composición previa a la silicificación (calcita o dolomita).

En ocasiones los cementos alternan con rellenos geopetales formados por sedimentación interna de carbonato micrítico (Fig. 9.2. J). Los cementos de cuarzo en mosaico pueden reemplazar y dejar relictos de cementos previos de calcita. También se han reconocido fracturas con un primer cemento de calcedonita que da paso a cuarcina.

En la **Zona NW** los nódulos de sílex forman nódulos irregulares y de tamaño variable que afectan a las dolomicritas palustres (secuencias sedimentarias IV-2). Solo se han reconocido en la sección de Casa Montero, que estratigráficamente se incluye en la primera secuencia de la Unidad Intermedia. Los nódulos son de color gris, de tamaños decimétricos o métricos y con morfologías muy irregulares. La textura del sílex, generada por variaciones en el tamaño de los cristales de cuarzo, es similar a la de las dolomicritas a las que se asocian (Fig. 9.3 A), reconociéndose intraclastos, bioturbación, fantasmas de lenticulas de yeso y de fragmentos de conchas. Más en detalle los sílex están formados por mosaicos de cuarzo de cripto a macrocristalino en los que se incluyen cristales fibroso-radiados, principalmente de calcedonita pero también calcedonita helicoidal y cuarcina (Fig. 9.3 B). En algunas muestras hay restos de carbonato no reemplazados.



**Fig. 9.3.** Sílex en carbonatos de la Zona NW. **A)** Fotomicrografía comparativa de la textura del sílex (izq., nicoles cruzados) y las dolomicritas (dcha., nicoles paralelos). El recuadro muestra otro aspecto de la textura de ambas muestras; escala 1 mm. Casa Montero. **B)** Fotomicrografía de cristales de cuarzo. Nicoles cruzados (izq.) y con placa de yeso (dcha.). Cruce M50-R3.

En la **Zona W** los sílex opalinos forman nódulos o niveles silicificados de color beige o verde-marrón oscuro y bordes netos. Están asociados a facies sedimentarias y diagenéticas (pseudoesparitas) correspondientes al techo de la Unidad Intermedia. En las facies sedimentarias se distinguen dos tipos de sílex opalinos:

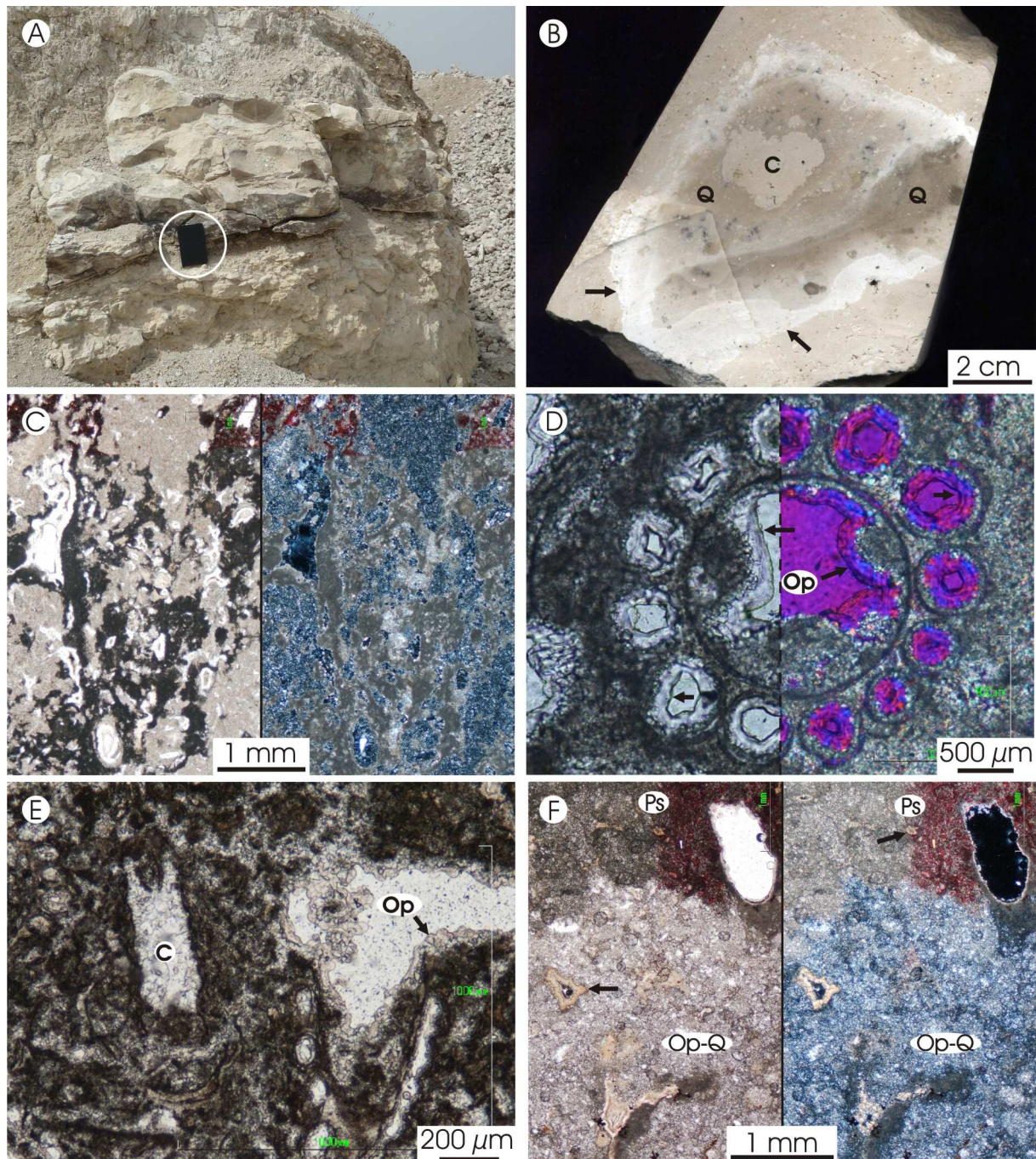
a) Incluidos en calizas palustres alternantes con lutitas sepiolíticas (secuencia VI-2; columnas de Cerro Batallones y Valdeinfierno: Figs. 6.24 y 6.26). Forman nódulos y niveles de sílex opalino de gran tamaño, con niveles de casi un metro de espesor y varios metros de ancho (Fig. 9.4 A). Se reconocen uno o dos niveles tabulares o nodulares. Fragmentos de los niveles silíceos también se incluyen en el relleno de las cavidades que constituyen los yacimientos de macrovertebrados del Cerro de los Batallones (Morales *et al.*, 2000). Estos sílex opalinos están formados por ópalo CT en proporciones de hasta el 50% y el cuarzo suele ser muy escaso, a veces inexistente.

b) Incluidos en calizas y dolomías palustres y lacustres someros alternantes con lutitas esmectíticas (secuencias sedimentarias VI-1, 1a, 1b, 1c y 1d). Los nódulos son pequeños y están compuestos principalmente por cuarzo y ópalo. Llegan a tener hasta un 95% de cuarzo y cantidades de ópalo CT de hasta un 20-30%. Localmente se han encontrado nódulos con un núcleo de caliza no silicificada rodeada por sílex (cuarzo 95%) y cuyo borde externo es sílex opalino blanco (cuarzo 75% y ópalo CT 15%) (Fig. 9.4 B).

En los carbonatos con esmectitas el ópalo CT puede ser isótropo o fibroso con birrefringencia estriada y el cuarzo forma mosaicos de cripto a mesocristalinos. Ópalo y cuarzo pueden estar diseminados de forma irregular (Fig. 9.4 C), afectando preferentemente a algunos componentes de la roca caja o de forma homogénea; pero nunca distorsionan la textura previa. En los nódulos con núcleo de caliza la zona de sílex presenta varias bandas marcadas por variaciones en el tamaño de los cristales de cuarzo y en la cantidad de relictos de micrita.

En los dos tipos de facies sedimentarias (a y b) la porosidad es variable y suele estar cementada por ópalo isótropo o fibroso variedad lusatita (*length slow*) en el borde y en el





**Fig. 9.4.** Sílex y sílex opalinos en carbonatos de la Zona W. **A)** Nivel de sílex opalino afectando a facies palustres con presencia de sepiolita (zonas oscuras). Cuaderno para escala (círculo) = 21 cm. **B)** Nódulo de sílex marrón oscuro (Q), con núcleo de calcita (C) y borde externo de sílex opalino blanco (flechas). El Monte Sur. **C)** Micrita con silicificación irregular de ópalo isótropo y cuarzo cripto-mesocristalino íntimamente mezclados. Hay cementos tipo rim isopacos de lusatita. Nícoles paralelos (izq.) y nícoles cruzados (dcha.). Cerro Taragudo. **D)** Fotomicrografía de una sección del tallo bien preservado de una carácea en las biomicritas, con cementos tipo rim de ópalo isótropo (Op, flechas). Cerro Batallones. **E)** Fotomicrografía de biomicrita de caráceas con abundante porosidad: cementada por calcita (C) o con rims isopacos de ópalo CT (Op, flecha). Cerro Batallones. **F)** Pseudoesparita (Ps) silicificada a ópalo isótropo y cuarzo cripto-macrocrystalino íntimamente mezclados (Op-Q) y con restos de calcita. En ambas zonas hay cementos tipo rim isopaco de lusatita de color amarillento (flechas). Nícoles paralelos (izq.) y nícoles cruzados (dcha.) Cerro Batallones.

centro por cuarzo fibroso variedad calcedonita (*length fast*), a veces cuarcina (*length slow*). Los cementos pueden ser complejos y mostrar varios episodios con distinta mineralogía o textura. En algunos casos se han encontrado frecuentes oxihidróxidos de Fe o Mn asociados a

los cementos. Se han encontrado biomicritas de caráceas (secuencias sedimentarias VI-1d; columna de Cerro Batallones) con excelente preservación de la porosidad primaria. Esta porosidad también puede aparecer parcialmente rellena por micrita, con cementos de esparita microcristalina y con cementos tipo *rim* isopacos de ópalo isótropo (Fig. 9.4 D). En las biomicritas los cementos de calcita esparítica nunca se forman en poros con *rims* de ópalo (Fig. 9.4 E).

Las facies diagenéticas son pseudoesparitas que se distribuyen de forma irregular y difusa dentro de las calizas palustres con sepiolita. Incluyen nódulos-niveles silíceos fundamentalmente cuarcíticos. El cuarzo llega al 75% de la roca y forma mosaicos de cripto a macrocristalino con pequeñas cantidades de ópalo isótropo disperso (Fig. 9.4 F). La porosidad también tiene rellenos parciales de micrita, en este caso también con ópalo isótropo disperso.

### Interpretación

Los procesos de silicificación de carbonatos son muy comunes en ambiente continental y se han reconocido en las tres zonas de estudio. Están gobernados frecuentemente por variaciones de pH (Hesse, 1990a) y es un proceso habitual en ambiente palustre (Nash y Shaw, 1998, Bustillo y Alonso-Zarza, 2003 y 2007). La silicificación de carbonatos palustres con lenticulas de yeso es también habitual en las cuencas terciarias de la península (Armenteros, *et al.*, 1995; Bustillo *et al.*, 2002). En los ambientes superficiales las variaciones de pH son factibles, y puede suceder que calcretas o calizas palustres ya formadas se silicifiquen (Bustillo y García Romero, 2003; Nash *et al.*, 2004), dándose también en el mismo entorno el proceso inverso de calcitización de silcretas (Nash y Shaw, 1998; Shaw y Nash, 1998).

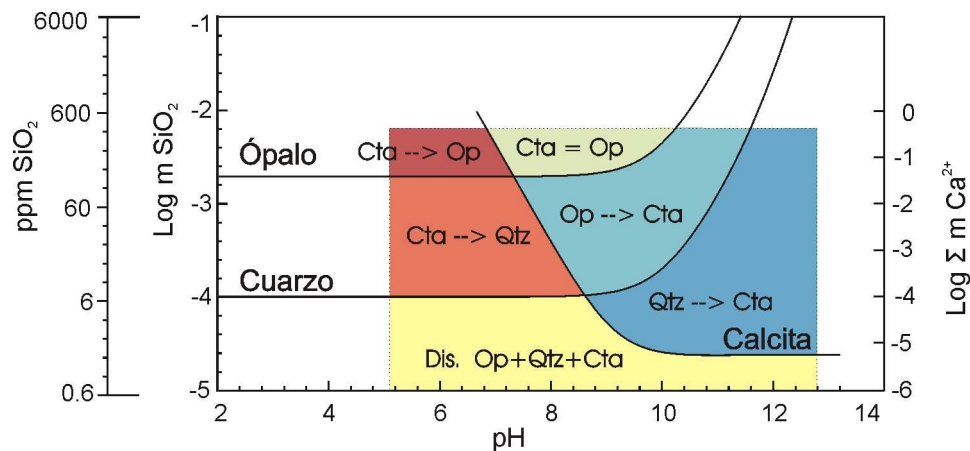
El proceso de silicificación de carbonatos suele producirse por disolución-precipitación, siendo un reemplazamiento isovolumétrico, lo que posibilita que se conserven las estructuras previas de la roca caja. Una condición geoquímica y termodinámica general necesaria para el reemplazamiento de carbonatos es que los fluidos intersticiales estén sobresaturados en una fase silícea y subsaturados respecto al mineral carbonático que se disuelve (p. ej. Hesse, 1989). Como ya se vió en el capítulo 5, la silicificación por cuarzo sólo requiere soluciones con más de 6 ppm de sílice en disolución, el ópalo CT 80 ppm y el ópalo A más de 120 ppm (Knauth, 1992).

Está generalmente aceptado que el principal factor que controla la silicificación de carbonatos es la variación de pH en valores cercanos a 9 (Siever, 1962). Cuando el pH sobrepasa el valor de 9 la solubilidad de la sílice incrementa rápidamente, si posteriormente el pH pasa a un valor inferior, la sílice precipita. El comportamiento de la calcita es inverso al de la sílice, produciéndose la precipitación de la calcita por encima de pH próximo a 9 (Fig 9.5). De este modo en pH por encima de 9 se favorece el reemplazamiento de sílice por calcita y a pH inferiores el de calcita por sílice. Lovering y Pattern (1962) comprobaron que al añadir CO<sub>2</sub> a una solución saturada en ópalo A se produce un descenso aproximado desde pH 7 a pH 6, permitiendo esta solución la disolución de la calcita y la dolomita y la precipitación de sílice.

El incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> como resultado de la actividad biológica o de la descomposición de la materia orgánica se ha citado frecuentemente como causa de la



disminución de pH del medio, facilitando la disolución del carbonato y la precipitación de la sílice (Knauth, 1979; Geeslin y Chafetz, 1982; Duncan y Buxton, 1995; Denys *et al.*, 1998; Deocampo y Ashley, 1999). Este proceso ayuda a explicar la formación de nódulos silíceos en horizontes o zonas con mayor presencia de materia orgánica.



**Fig 9.5.** Diagrama de estabilidad del cuarzo, el ópalo y la calcita en función de la concentración y el pH. La zona coloreada marca condiciones relativamente más probables en sistemas naturales. Leyenda: Cta: calcita; Op: ópalo CT; Qtz: cuarzo; Dis: disolución; Cta → Op: reemplazamiento de calcita por ópalo; Cta = Op: calcita y ópalo estables. La solubilidad de la calcita corresponde a una presión de CO<sub>2</sub> atmosférica (10<sup>-3.5</sup> bar) y 25° C (Langmuir, 1997).

El reemplazamiento de carbonato por sílice puede producirse por tres mecanismos (Hesse, 1989; Maliva y Siever, 1989): 1) Aumento del CO<sub>2</sub> por descomposición de la materia orgánica o por actividad biológica, y el consiguiente descenso del pH, que afecta la solubilidad de la calcita e induce la precipitación de sílice (p. ej. Siever, 1962; Knoll, 1985); 2) Oxidación de ácido sulfhídrico y reducción del pH debido a la acción de bacterias sulfato-reductoras en fronteras entre condiciones óxicas y anóxicas (Clayton, 1986); 3) Disolución de la calcita y precipitación de sílice debido a la mezcla entre aguas marinas y continentales (Knauth, 1979). En este último caso algunos puntos de la zona de mezcla pueden estar sobresaturados respecto a cuarzo y ópalo y subsaturados respecto a la calcita. Este mecanismo ha sido aplicado a medios continentales con mezcla de agua lacustre salina y agua freática meteórica (Nickel, 1982).

La causa del reemplazamiento isovolumétrico de carbonato por sílice podría estar en la “fuerza de cristalización” del cuarzo y el ópalo CT, originándose un esfuerzo (aumento de presión) que facilitaría la disolución del carbonato en la lámina de fluido existente en el contacto entre la sílice y el carbonato (Maliva y Siever, 1989).

Otro factor importante en la silicificación es la porosidad del carbonato y el flujo de agua freática. Thiry y Ribget (1999) han propuesto un modelo de reacción-transporte para caracterizar las condiciones fisicoquímicas necesarias para la silicificación de calizas continentales. En el modelo se considera que la precipitación de sílice está limitada por la cinética del cuarzo, mientras que la disolución de calcita está limitada por la difusión de las especies en disolución desde el frente de reemplazamiento hacia los poros. Las observaciones realizadas muestran que la migración de la sílice y el proceso de silicificación se producen preferentemente a través de fracturas y otra porosidad presente en el carbonato. Además los

procesos de difusión pueden estar involucrados en la formación de nódulos de sílice (McBride *et al.*, 1999) y también explican la formación de frentes de silicificación por islas de avance.

La cementación de poros con calcedonita en la parte externa y cuarzo macrocristalino en la interna responden a una disminución de la velocidad de precipitación de la sílice (Hesse, 1990b), lo que refleja muy probablemente la disminución de la concentración de sílice en las aguas intersticiales a medida que avanza la silicificación.

La presencia de arcillas (frecuentemente sepiolita) en los carbonatos puede favorecer la silicificación, ya que la sílice se estabiliza en un polímero tridimensional continuo que incluye la fracción arcillosa del carbonato (Bisque, 1962).

Las **rocas de ópalo CT** de la Zona W se interpretan como silcretas, desarrolladas fundamentalmente sobre calcretas nodulares y en menor medida en dolomicritas palustres con sepiolita. La silicificación parcial de los carbonatos palustres y lacustres someros que se sitúan a techo de las calcretas con silcretas indica que la silicificación fue posterior a la sedimentación de los niveles suprayacentes. Presentan rasgos propios de silcretas freáticas, como son los cementos tipo rim isopaco y la preservación de la textura previa de las rocas caja. La birrefringencia estriada observada en el reemplazamiento de los carbonatos posiblemente se debe a la presencia de arcillas fibrosas (sepiolita y/o paligorskita) ya que, como veremos en la silicificación de lutitas, es la textura propia del reemplazamiento de estas arcillas. La sepiolita y/o paligorskita suelen ser más abundantes en el ópalo que en la calcreta, este hecho podría indicar dos cosas: 1) que la silicificación afectó preferentemente a las zonas más arcillosas dentro de las calcretas; y 2) que durante la silicificación de la calcreta se formaron también las arcillas. Los datos petrológicos y mineralógicos nos hacen pensar que se trata fundamentalmente de arcillas relictas, lo que implica una silicificación preferente de las arcillas. Sin embargo no es posible descartar que también se produjera la autogénesis de arcillas junto con el ópalo (Bustillo y García-Romero, 2003). La presencia de oxihidróxidos de Fe o Mn vinculados a las primeras etapas de cementación marca la existencia de condiciones oxidantes previas o durante la silicificación. Los oxihidróxidos actúan como puntos de nucleación de la sílice (McKeague y Cline, 1963) y facilitan la silicificación. Por otro lado, la presencia de cuarcina puede considerarse indicativa de aguas de silicificación alcalinas o sulfatadas (Folk y Pittman, 1971; Khalaf, 1988; Bustillo, 1976b), al menos durante algunos periodos.

En base a la morfología de las silicificaciones (p. ej. Fig. 6.32), de los datos petrológicos y del contexto sedimentario y su evolución consideramos que el mecanismo de silicificación más plausible es el de concentración evaporítica, o por evapotranspiración, de las aguas freáticas (Hay *et al.*, 1986; McCarthy y Ellery, 1994, 1995 y 1998), pasando, posiblemente, por una fase plástica de gel. El aporte de agua se produciría en parte a través de las surgencias que dan lugar a los montículos de carbonato brechoide. Las aguas freáticas incluidas en carbonatos y lutitas sepiolíticas, paligorskíticas y esmectíticas magnesianas (en ocasiones con feldespatos y sin cuarzo) (Pozo *et al.*, 1995), serían ligeramente alcalinas y podrían aportar la sílice en disolución. Posteriormente se produciría la concentración de la sílice por evaporación o evapotranspiración.

Los *sílex* y *sílex opalinos* de la Zona NE muestran rasgos (como el aumento de sílice a techo de los niveles, la silicificación difusa, la preservación de la textura de la roca caja y los cementos isopacos) que indican que se tratan fundamentalmente de silcretas freáticas. Del mismo modo, los nódulos de sílex en esta zona corresponden a silicificaciones freáticas de los carbonatos. Tanto las zonas de cuarzo incluidas en los ópalos (más frecuentes a techo de los niveles), como los nódulos de sílex corresponderían principalmente a procesos de envejecimiento en condiciones vadosas. Los mosaicos micro-criptocristalinos y con relieve alto en los bordes de algunos nódulos e interior de bioturbaciones son indicativos de procesos de envejecimiento (Bustillo, 1982). Sin embargo el ópalo no estaría presente en todos los casos, pudiéndose producir silicificaciones iniciales sólo de cuarzo en algunas ocasiones.

La silicificación fue un proceso relativamente temprano como indica la silicificación preferente de: 1) bioturbaciones de raíces y otros organismos (p. ej. larvas de quironómidos), posiblemente debido a la presencia de restos de materia orgánica y/o mayor porosidad (Bustillo *et al.* 2000 y 2002); y 2) cementos gravitacionales carbonáticos con restos de materia orgánica. Además la silicificación estaría vinculada a frecuentes variaciones del nivel freático, marcadas por: 1) la alternancia de cementos freáticos con procesos de sedimentación interna (vadosa) y con formación de grietas de desecación; y 2) la presencia de cementos complejos, con una mineralogía que varía entre calcita, ópalo y cuarzo, lo que implica frecuentes cambios en la química de las aguas freáticas y variaciones del pH.

En general pensamos que la mezcla de aguas con contrastes de pH es la principal causa de silicificación en esta Zona NE. Las aguas freáticas alcalinas y con sílice disuelta, vinculadas al ambiente palustre carbonático con formación de sepiolita, podrían verse sobresaturadas respecto al ópalo debido a la entrada de aguas de origen meteórico poco evolucionadas, con pH relativamente bajo.

Otro factor que pudo ser determinante en la silicificación por cuarzo u ópalo de las calizas micríticas fosilíferas (descritas en las secciones de Jadraque y Palazuelos) es la descomposición de materia orgánica, con producción de CO<sub>2</sub> y ácidos orgánicos y la consecuente disminución del pH (Knauth, 1979; Geeslin y Chafetz, 1982; Deocampo y Ashley, 1999).

El caso particular de los nódulos de sílex rojo incluidos en calizas cristalinas verdes puede ser explicado considerando que la silicificación pudo estar ligada al desacoplamiento de enlaces Si-Fe (presentes en la superficie del cuarzo) durante la oxidación del hierro, con el consiguiente aumento de solubilidad del cuarzo (Morris y Fletcher, 1987). Se produciría así una sobresaturación y precipitación de cuarzo durante la entrada de aguas oxidantes en un medio reductor. Sin embargo, la oxidación bacteriana de materia orgánica también podría ser responsable de la disminución del pH y la precipitación de sílice en estas zonas de oxidación (Clayton, 1986). Los restos orgánicos, como los filamentos de cianobacterias y hongos, también pudieron favorecer la silicificación actuando como puntos de nucleación de la sílice (Shaw *et al.*, 1990).

La mayor presencia de sílex formado por envejecimiento en la sección de Brihuega que en Palazuelos, podría explicarse por su posición paleogeográfica (ver Fig. 7.7 A), ya que su posición estratigráfica es similar (ver Fig. 6.3). En Brihuega es más frecuente el ambiente de llanura lutítica con aportes detríticos, mientras que en Palazuelos predomina la formación

de carbonatos sepiolíticos en ambiente palustre, lo que podría indicar condiciones subaéreas y vadosas más frecuentes y/o prolongadas en Brihuega, favoreciéndose así la deshidratación y envejecimiento del ópalo. La presencia y tipo de filosilicatos también pudo condicionar el envejecimiento, que sería menor en los ópalos incluidos en carbonatos sepiolíticos.

Los nódulos de sílex incluidos en los carbonatos de la sección de Los Yesares representan condiciones de silicificación posiblemente diferente a las otras zonas. Se trata de una silicificación a partir de aguas con menor concentración de sílice (no se han encontrado rasgos de envejecimiento) y posiblemente con presencia de sulfatos en disolución (Folk y Pittman, 1971; Bustillo, 1976b). En esta zona la silicificación de los carbonatos pudo producirse por contraste de salinidad en la zona de mezcla de aguas freáticas de origen meteórico con aguas freáticas vinculadas al sistema palustre carbonático (Nickel, 1982 y 1985).

En la Zona NW las características petrológicas de los sílex sugieren que posiblemente corresponden a silicificaciones freáticas formadas por reemplazamiento de los carbonatos palustres por ópalo, y que posteriormente envejecieron a cuarzo. Como se verá en la silicificación de lutitas, en este punto (sección de Casa Montero) los procesos de envejecimiento son muy intensos. La presencia de calcedonita helicoidal y cuarcina marca un ambiente alcalino o con presencia de sulfatos durante el envejecimiento. Estas silicificaciones freáticas se consideran silcretas formadas por evaporación o mezcla de aguas con contraste de pH.

En la Zona W la silicificación de carbonatos palustres y de las pseudoesparitas asociadas consideramos que representa silcretas formadas por reemplazamiento del carbonato en condiciones freáticas (indicada por la preservación de la textura de la roca caja y los cementos tipo *rim* isopacos) y posiblemente en momentos muy tempranos de la evolución diagenética (silicificación de tallos de caráceas no compactados). La silicificación se produciría por las variaciones de pH asociadas a mezcla de aguas con influencia meteórica y aguas lacustres-palustres más evolucionadas y alcalinas, susceptibles de incluir sílice en disolución. La cuarcina de los cementos hace pensar en aguas freáticas con cantidades significativas de sulfatos o condiciones alcalinas durante la silicificación. La presencia de óxidos en los nódulos silíceos indica que, también en esta zona, la silicificación puede estar vinculada a aguas oxidantes. La íntima mezcla de cuarzo y ópalo apoya los procesos de envejecimiento posteriores a la silicificación.

Por otra parte el hecho de que las pseudoesparitas (formadas por recristalización de los carbonatos palustres) presenten cementos de ópalo y reemplazamiento por cuarzo podría indicar que los cementos de ópalo requieren mayor flujo de agua y mayor aporte de sílice a los puntos de nucleación, mientras que el reemplazamiento por cuarzo se produce en las zonas con menor flujo de agua y menor aporte de sílice. Además la tasa de formación del cuarzo estaría controlada por su cinética de precipitación y por la tasa difusión de la calcita disuelta (Thiry y Ribet, 1999).

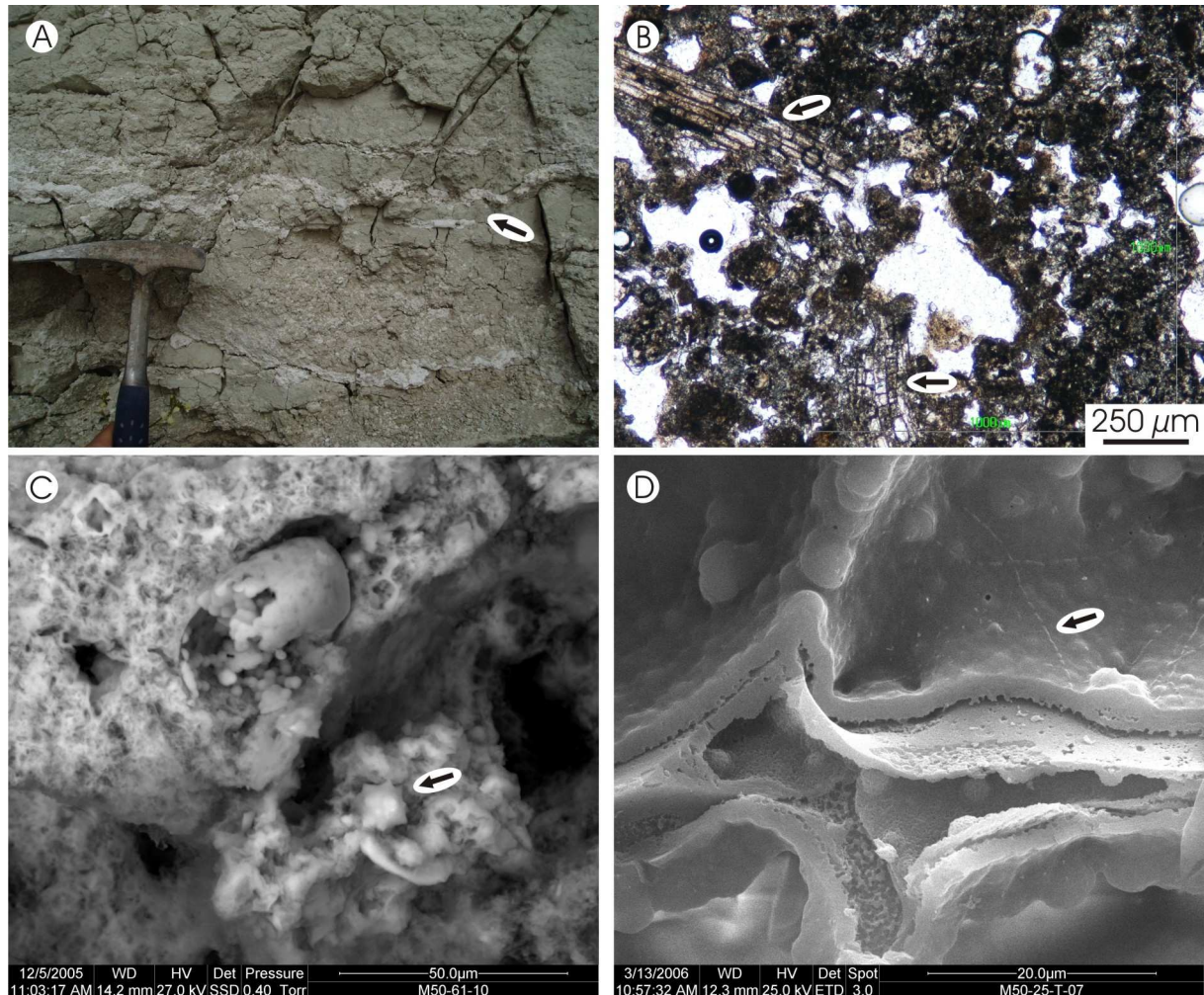
#### 9.1.1.2. Silicificación de lutitas

##### Facies



### Nódulos y niveles de ópalo A

En la sección M50-R3 de la Zona NW se han encontrado varios niveles finos y nódulos de ópalo A de color blanco intenso (Fig. 9.6 A). Se localizan en la parte media-baja de la primera secuencia de la Unidad Intermedia. Están intercalados entre lutitas esmectíticas con agregados del ambiente de margen lacustre (secuencia sedimentaria IV-3). El ópalo A puede aparecer rellenando bioturbaciones horizontales grandes de 1-2 cm de diámetro y más de 10-20 cm de largo y otras bioturbaciones subverticales más finas y contorsionadas. En los niveles finos muy porosos se acumulan fragmentos del relleno de bioturbaciones, que puede ser blandos y sin cementar o algo más duros cementados por ópalo A.



**Fig. 9.6.** Nódulos y niveles de ópalo A en lutitas de la Zona NW (sección del cruce M50-R3). **A)** Fotografía de varios niveles finos y fragmentos de ópalo blanco incluidos en las lutitas. Se reconoce la estructura de un tejido vegetal (flecha). **B)** Fotomicrografía de la textura en agregados del ópalo A, muy porosa y con restos vegetales opalizados (flechas). **C)** Imagen de MEB de la microtextura del ópalo A, se observa un molde interno de protogasterópodo y un fitolito (flecha). **D)** Imagen de MEB de cementos de ópalo A que reproducen antiguas paredes celulares de un resto vegetal. Hay cuerpos ovoidales que podrían corresponder a bacterias (flecha).

En detalle suelen mostrar textura en agregados heredada de las lutitas y se reconocen restos vegetales (Fig. 9.6 B). La microtextura es muy porosa y se reconocen cementos de ópalo botroidal muy finos ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) recubriendo la porosidad. Incluyen frecuentes fitolitos de palmáceas (similares a los de las lutitas), cementos de microprismas de zeolitas (con las zeolitas corroídas sólo en los puntos de contacto con el ópalo) y moldes internos de

protogasterópodos cementados por ópalo A (Fig. 9.6 C). Los restos carbonáticos como la concha de los protogasterópodos están disueltos. Se han encontrado estructuras celulares de origen vegetal muy bien conservadas y formadas por ópalo y cuarzo (Fig. 9.6 D). En estas estructuras celulares y en otros puntos localmente se han observado cuerpos ovoidales que podrían relacionarse con la presencia de bacterias (Fig. 9.6 D). Composicionalmente están formadas por sílice en un 90%, con pequeñas cantidades de Mg, Al, Ca y Fe.

### Rocas de ópalo CT

La facies formada por nódulos y niveles de ópalo CT es la más común de las correspondientes a silicificación de lutitas. Está representada en las zonas NW y W.

En la **Zona NW** los nódulos-niveles opalinos compuestos principalmente por ópalo se localizan en las columnas del cruce M50-R3, Casa Montero, Urbanización Los Berrocales, Casa Blanca y M40. Están incluidos en lutitas esmectíticas laminadas o con textura en agregados de las secuencias sedimentarias tipo III y IV, pertenecientes a la parte media de la primera secuencia de la Unidad Intermedia en esta área.

Los ópalos se componen de ópalo CT en proporciones de hasta del 95%, son frecuentes los relictos de arcillas (principalmente en la parte externa de nódulos y niveles) y cantidades de cuarzo que pueden ser relativamente altas (ver facies de sílex y sílex opalinos descritos más adelante). En DRX se ha observado que los ópalos pueden presentar cristalinidades diferentes, con tendencia a presentar un ensanchamiento de la base de los picos próximos a los 4.3 y 4.11 Å y formar una banda ancha y baja similar a la del ópalo amorfo.

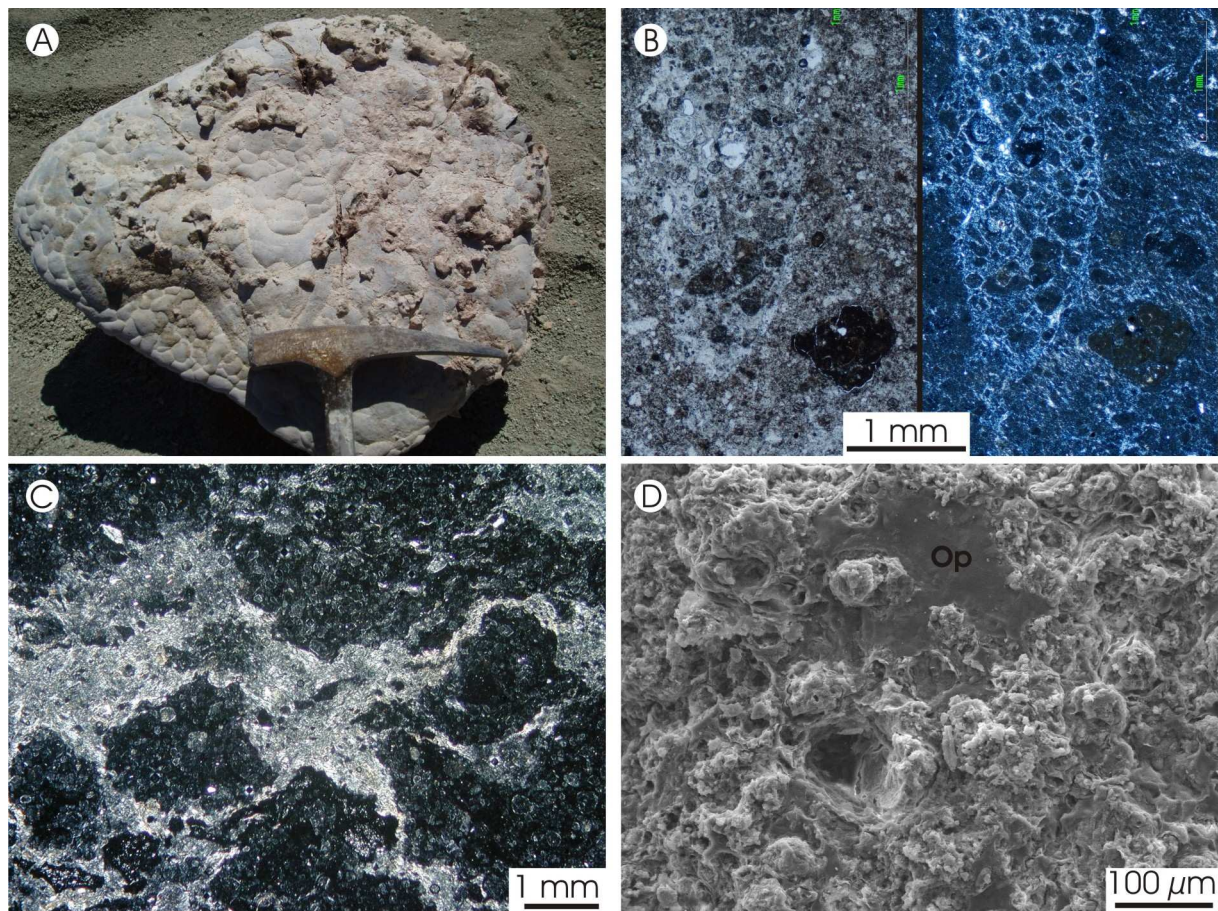
Las características macroscópicas y texturales de estos ópalos son diferentes en las distintas facies sedimentaria en las que se incluyen. Básicamente, cuando afectan a lutitas en agregados tienen colores claros. Cuando afectan a lutitas laminadas presentan colores verde o marrón oscuro y son negros cuando se asocian a lutitas laminadas con materia orgánica. Forman niveles de 1-2 dm de espesor y hasta 10-20 m o más de continuidad lateral y nódulos horizontales muy aplanados. En ocasiones los niveles de ópalo CT pasan lateralmente a niveles blancos de ópalo A (descritos anteriormente). Localmente se han reconocido nódulos de más de un metro de largo con formas redondeadas y superficie externa muy lobulada, con protuberancias irregulares y angulosas que parecen corresponder a la silicificación de bioturbaciones (Fig. 9.7 A).

La textura de los ópalos incluidos en lutitas en agregados es granular y semejante a la de las lutitas (Fig. 9.7 B). En ellos los gránulos (antiguos agregados) suelen ser más opalinos e isótropos, mientras que los espacios entre los gránulos suelen presentar birrefringencia estriada y mayor cantidad de cuarzo. Ocasionalmente pueden ser brechoides, formados por fantasmas de clastos con textura granular interna y con zonas de ópalo birrefringente entre ellos (Fig. 9.7 C). En este tipo de ópalos la silicificación puede afectar preferentemente a los agregados de arcilla o a los espacios entre ellos (Fig. 9.7 D).

Los ópalos incluidos en lutitas laminadas tienen birrefringencia estriada en una única dirección o en dos direcciones diferentes. Un rasgo importante de esta facies es la presencia de nódulos blancos. Estos nódulos pueden ser isótropos y homogéneos o tener textura glauca y zonas de transición a cuarzo en mosaico microcristalino.



En ambos tipos de ópalos (glaebulares y con birrefringencia estriada) hay porosidad con rims isopacos botroidales de ópalo o cuarzo microcristalino y cementos de cuarcina (cuarzo fibroso radiado *length slow*).



**Fig. 9.7.** Rocas de ópalo CT en lutitas de la Zona NW. **A)** Fotografía de un nódulo de ópalo incluido en lutitas laminadas, con superficie externa lobulada y con protuberancias que pueden corresponder a marcas de bioturbación. Cruce M50-R3. **B)** Fotomicrografías de ópalo CT con textura granular (heredada de arcilla en agregados) y con relictos de filosilicatos (10%). Nícoles paralelos (izq.) y nícoles cruzados (dcha.). Casa Montero. **C)** Fotomicrografía de un ópalo con textura brechoide, entre los clastos la birrefringencia estriada es más marcada y dentro de los clastos se observa textura granular. Cruce M50-R3. **D)** Imagen de MEB de lutitas con silicificación preferente de las zonas entre agregados. Casa Montero.

En la **Zona W** las rocas compuestas principalmente por ópalo CT corresponden a la silicificación de tres grupos de lutitas: a) lutitas sepiolíticas palustres de la sección de Cerro de los Batallones (tramos 4-6 de la Fig. 6.24; secuencias sedimentarias tipo V-1); b) lutitas sepiolíticas y paligorskíticas de playa lacustre adyacentes a calcretas-silcretas del sector de Esquivias; c) lutitas arenosas de ambiente fluvial de la parte alta de Cerro Taragudo (tramos 15-19 de la Fig. 6.28; secuencias sedimentarias tipo VII). Los dos primeros corresponden a la parte alta de la Unidad Intermedia, el tercero posiblemente se incluye en facies de la Unidad Superior del Mioceno.

a) Los ópalos incluidos en lutitas sepiolíticas de la sección de Cerro de los Batallones —donde son también frecuentes los niveles de calcretas con silcretas asociadas— se encuentran en la parte alta de la Unidad Intermedia del Mioceno. Forman un nivel de casi 2 m de potencia compuesto de nódulos de más de un metro de diámetro o nódulos pequeños (centimétricos) alargados y horizontales o bordeando niveles de calcreta (dando formas

onduladas o irregulares). Tienen colores desde marrón oscuro casi negro a marrón muy claro. Frecuentemente la superficie externa es brechoide y rugosa, heredada de las lutitas en las que se incluyen, pero también puede mostrar una superficie lisa y lobulada, ocasionalmente separadas por una antigua superficie estratificación (Fig. 9.8 A).

b) La silicificación por ópalo CT de las lutitas adyacentes a las calcretas-silcretas formó nódulos centimétricos o niveles ondulados (a veces irregulares). La silicificación afecta a las lutitas de los bordes de las calcretas. Las lutitas están compuestas por paligorskita, sepiolita y en menor medida esmectitas. En algunos casos se han observado niveles de ópalo deformados de forma plástica por fallas normales (Fig. 9.8 B).

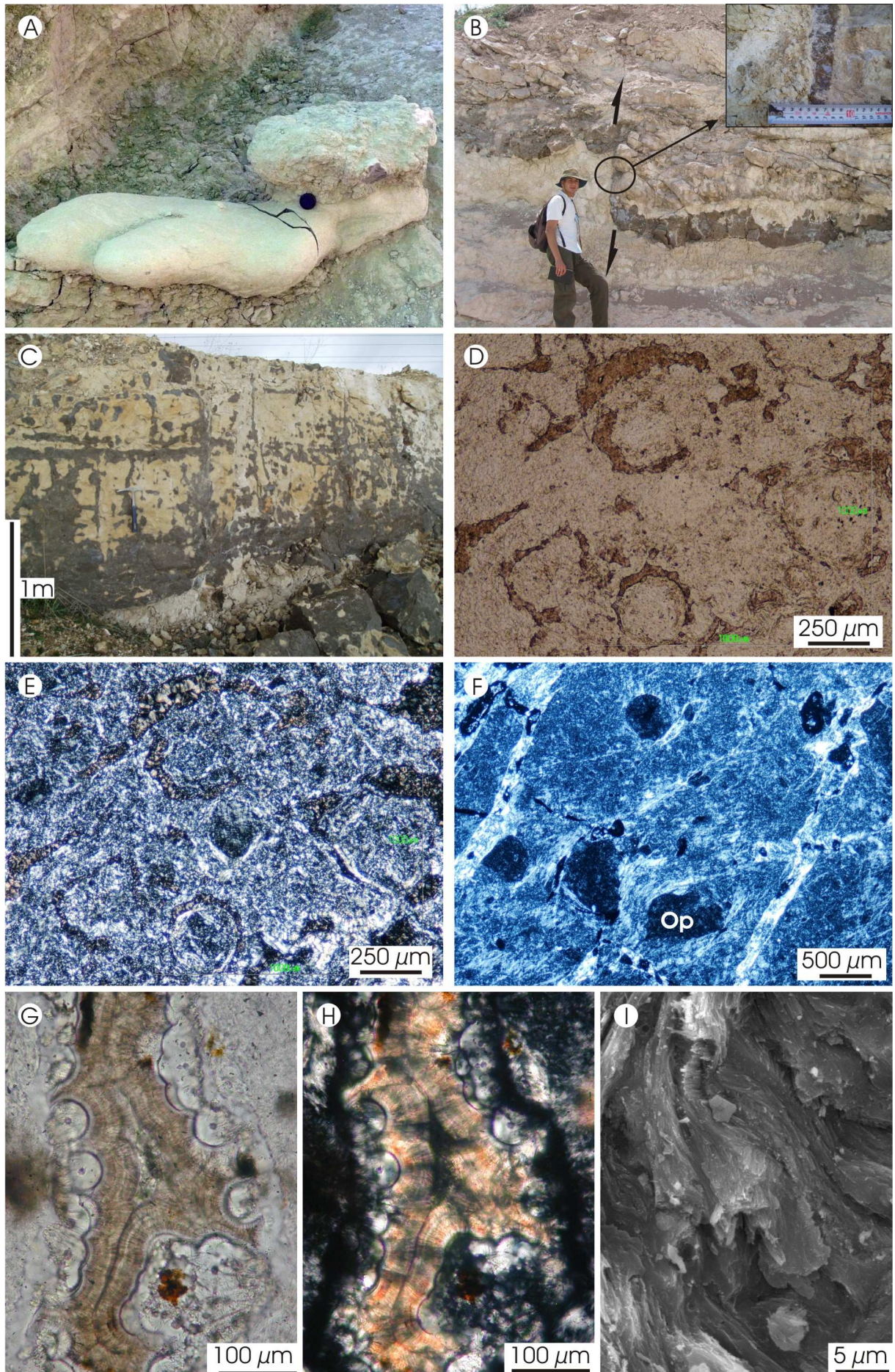
c) Los niveles opalinos de la parte alta de Cerro Taragudo forman uno o dos niveles incluidos en lutitas con granos detríticos de arena. Tienen potencia métrica; el nivel inferior puede tener más de 2 m de espesor. Lateralmente los niveles son muy discontinuos y tienden a dividirse en niveles más finos y nódulos alargados. Los niveles y nódulos están alargados en horizontal y se conectan entre sí por nódulos verticales (Fig. 9.8 C). Son de color verde o marrón muy oscuro.

En general la proporción de ópalo CT en estas facies es del 80-90%, con cantidades menores de filosilicatos (principalmente sepiolita) y cuarzo. En ocasiones la silicificación puede ser sólo parcial y dar lugar a lutitas opalinas (más frecuentemente en los niveles de la parte alta de Cerro Taragudo) encontrándose cantidades de ópalo inferiores al 50% y altos porcentaje de sepiolita y/o paligorskita, y más raramente esmectitas. Localmente en las muestras de lutitas opalinas se encuentran cantidades de feldespatos del 10% —ópalo de la parte alta de la sección de Cerro Taragudo—. Los ópalos formados en rocas con sepiolita presentan una irregularidad en el DRX cercana al pico de 4.3 Å, con un pico menor adosado hacia los 4.33 Å.

Los ópalos tienen birrefringencia estriada y muestra gránulos que corresponden a fantasmas de agregados edáficos y clastos de las lutitas sepiolíticas (Fig. 9.8 D y E y ver Fig. 7.17 G). En los ópalos con fantasmas de agregados edáficos la birrefringencia estriada suele mostrar direcciones irregulares. En muestras con escasos rasgos de modificación postsedimentaria la birrefringencia estriada muestra ordenamiento en una o dos direcciones. Son frecuentes los fantasmas de clastos de carbonato que suelen estar formados por ópalo isótropo (Fig. 9.8 F).

**Fig. 9.8.** (Página siguiente) Rocas de ópalo CT en lutitas de la Zona W. **A)** Nódulo métrico de ópalo CT formado por silicificación de lutitas sepiolíticas (parte lisa lobulada) y de calcretas nodulares (parte rugosa) separadas por un plano de estratificación. Diámetro tapa 5 cm aprox. Cerro Batallones. **B)** Falla normal que afecta a un nivel de calcreta y un nivel opalino incluido en lutitas paligorskíticas (color verde oscuro). El ópalo muestra deformación plástica, estirándose a lo largo del plano de falla. Afloramiento de Cristina Norte. **C)** Tramo opalino en lutitas con granos de arena y grava dispersos. Nótese la tendencia horizontal de los nódulos-niveles. Cerro Taragudo. **D)** Fotomicrografía de ópalo con birrefringencia estriada y textura en agregados heredada de una sepiolita edafizada. Nótese los agregados compuestos (p. ej. centro de la imagen) y los cementos de lusatita (zonas marrón claro). Nícoles paralelos. Cerro Batallones. **E)** Ídem. Nícoles cruzados. **F)** Fotomicrografía de ópalo con birrefringencia estriada y fantasmas de clastos carbonáticos formados por ópalo isótropo (Op). La birrefringencia puede ser irregular o en una o dos direcciones. Nícoles cruzados. Cerro Batallones. **G)** Fotomicrografía de cementos fibrosos de lusatita (color marrón claro) cementando un hueco del ópalo incluido en lutitas; el cemento botroidal del borde está formado por cuarzo. Hay puntos con oxihidróxidos de Fe y/o Mn (colores oscuros). Nícoles paralelos. Cerro Batallones. **H)** Ídem. Nícoles cruzados. **I)** Imagen de MEB de fibras de sepiolita silicificadas y empastadas. Cerro Batallones.







La porosidad, generalmente de fractura y espacios entre agregados, suele estar cementada por *rims* de ópalo fibroso tipo lusatita (*length slow*) (Fig. 9.8 G y H) o isótropo e incluye zonas de acumulación oxihidróxidos de Fe y/o Mn. En la parte central de los poros pueden haber cementos de calcedonita (*length fast*).

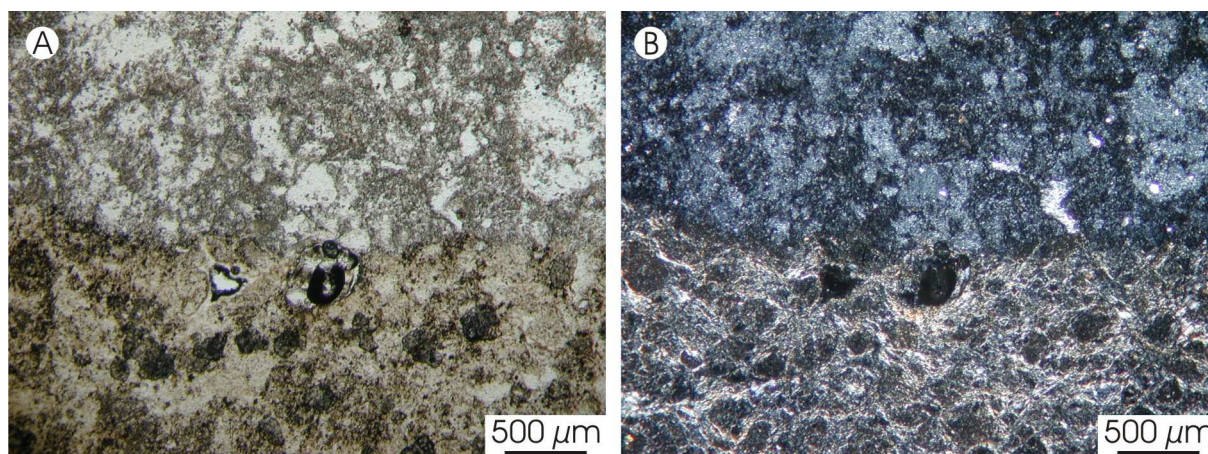
En la sepiolita silicificada los estudios de MEB han mostrado que la silicificación respeta la estructura y organización de las fibras de la sepiolita (Fig. 9.8 I). En algunas zonas, las fibras silicificadas mantienen todavía cierta porosidad entre ellas, e incluso la de los canales interiores, por lo que el ópalo resultante adquiere, tanto a simple vista como en microscopia óptica, las características atípicas de falta de brillo, adhesión al agua y birrefringencia estriada. Cuando la silicificación de las arcillas es muy intensa, las fibras se van empastando en capas, perdiéndose la estructura fibrosa y, sólo entonces, se origina también un ópalo isótropo con las características usuales.

### Sílex y sílex opalinos

Los sílex opalinos y sílex forman nódulos y niveles que sólo se han reconocido en la **Zona NW**.

Los sílex opalinos se localizan en la parte alta de la sección de Casa Montero y corresponden a cambios laterales rápidos, a escala de afloramiento y de muestra de mano, de los niveles y nódulos de ópalo CT, principalmente de aquellos con textura granular incluidos en lutitas en agregados (secuencias sedimentarias tipo IV). Suelen tener colores más oscuros que las zonas de ópalo y se localizan principalmente en la parte interna de los nódulos y niveles de ópalo.

Los sílex opalinos tienen cantidades de cuarzo del 50-70% y de ópalo CT del 10-30%. Texturalmente su rasgo más característico es la presencia de gránulos o glaébulo, que pueden ser más o menos opalinos (isótropos) que el resto de la matriz (Fig. 9.9 A y B). Las zonas de cuarzo forman mosaicos de cripto a meso o incluso macrocristalino.



**Fig. 9.9.** Sílex opalinos en lutitas de la zona NW. **A)** Fotomicrografía de sílex opalino con textura granular (parte superior) en paso a ópalo CT granular (parte inferior). Nícoles paralelos. Casa Montero. **B)** Ídem. Nícoles cruzados.

Los nódulos de sílex se localizan principalmente en la parte alta de las secciones de Casa Montero y cruce M50-R3, y están incluidos en lutitas esmectíticas con textura en



agregados (secuencia sedimentaria tipo IV). Tienen colores claros en general, con tonos marrones y grises.

Composicionalmente están formados por cuarzo con índices de cristalinidad (Murata y Norman, 1976) altos, que disminuyen en las muestras más criptocristalinas. En ellos las cantidades de ópalo son bajas, menores al 10-15%, y los relictos de filosilicatos muy escasos. La textura puede ser granular, recordando la de las lutitas en las que se incluye, o puede presentar variaciones del tamaño de los cristales en un patrón irregular o con glaébulo de opalinos.

### Interpretación

La silicificación isovolumétrica de arcillas es un proceso descrito desde hace décadas (Millot, 1970; Roulin *et al.*, 1986). En la Cuenca de Madrid es un proceso relativamente frecuente, asociándose fundamentalmente a sepiolita (Bustillo y Bustillo, 2000) y en menor medida a paligorskita y esmectitas (Bustillo, 1976a). Las silicificaciones de lutitas estudiadas, como veremos más adelante, son tempranas y afectan a facies de ambientes sedimentarios con condiciones relativamente alcalinas en general, por lo que la silicificación estará controlada por las características de este tipo de ambientes. En medios lacustres alcalinos con sedimentación de lutitas, al igual que en medios carbonáticos, la silicificación está controlada fundamentalmente por variaciones de pH (Yariv y Cross, 1979; Chough *et al.*, 1996; Denys *et al.*, 1998).

Un modelo que puede ser adaptado para la silicificación de arcillas en contexto lacustre alcalino es el de Jones *et al.* (1967), que considera la mezcla de aguas como el factor determinante en la precipitación a partir de aguas con alta concentración de sílice. Cuando la concentración de sílice en las aguas del lago es alta, se puede producir la precipitación directa debido a la entrada de agua de escorrentía. Si la entrada es paulatina y la mezcla con el agua del lago se produce lentamente podrá precipitar sílice. Si la mezcla es rápida la sílice permanecerá en solución, pero si se produce un aumento de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (procedente de la descomposición de restos orgánicos p. ej.) disminuirá el pH y precipitará la sílice. Estos mecanismos son aplicables para la interpretación de las silcretas freáticas que forman las silicificaciones estudiadas.

En las secciones estudiadas y en numerosas zonas de la Cuenca de Madrid un proceso importante es la silicificación de sepiolita. Bustillo y Bustillo (2000) sugieren, en base a estudios geoquímicos, que la silicificación de lutitas con sepiolita se produce sólo por adición de sílice. Esta idea concuerda con las observaciones de MEB que muestran que se trata de un reemplazamiento pseudomórfico de la sepiolita.

La silicificación pseudomórfica de arcillas no ha sido todavía muy estudiada, aunque se ha propuesto que debe ser semejante al de las calizas, donde la disolución de la calcita está restringida a una delgada película del borde de silicificación (Bustillo y Alonso-Zarza, 2003). En general, las arcillas fibrosas (sepiolita y paligorskita) son las que preferentemente aparecen silicificadas en la Cuenca de Madrid (Bustillo, 1976a). Es interesante considerar además que sepiolita y el ópalo se forman en ambientes geoquímicos similares (Bustillo y Alonso-Zarza, 2007). Ambos minerales coexisten en medios lacustres de ambiente árido o semi-árido, con la

precipitación de una fase u otra controlada por variaciones de pH y pequeños cambios en la actividad de la sílice y el Mg (Millot 1970).

Muchos ópalos manifiestan microestructura fibrosa por reemplazamiento preferente de la sepiolita frente a otras arcillas o minerales. En ocasiones se ha descrito la silicificación preferente de la sepiolita incluida entre glaébulo edáficos (Nahon, 1991). Este reemplazamiento preferente puede estar favorecido por la fácil solubilidad de la sepiolita en función del pH (Stoessel, 1988) y también por la gran capacidad de sorción de las arcillas fibrosas, —la sepiolita puede absorber hasta el 250% de su peso en agua (Galán, 1992)—. Además la alta porosidad de las arcillas fibrosas, con canales internos y poros de diferentes tamaños, podría facilitar la acumulación y permanencia de agua vadosa o freática, propiciando el reemplazamiento.

Como hemos visto en la descripción de los ópalos CT que reemplazan sepiolita, los difractogramas de Rayos-X presentan una irregularidad cercana al pico de 4.3 Å, lo que puede ser debido a que el ópalo preserva parte de la estructura de la sepiolita —aunque el pico de 4.46 Å propio de los filosilicatos no aparece—. Por ello esta irregularidad puede ser utilizada como indicativa del reemplazamiento de sepiolita aunque no se detecte sepiolita junto con el ópalo. El proceso de silicificación con pérdida de cationes pero manteniendo la estructura de la arcilla ha sido descrito por Rayot *et al.* (1992), otros trabajos en esta línea son los de Meyer y pena dos Reis (1985) y Thiry y Millot (1987).

Los **nódulos y niveles de ópalo A** poroso de la Zona NW representan silicificaciones vadoso-freáticas muy tempranas desarrolladas en vertisuelos de llanura lutítica alcalina. La silicificación se produce por cementación y reemplazamiento (total o parcial) de las esmectitas magnesianas que forman los agregados edáficos y los rellenos de las bioturbaciones. La silicificación debió de ser inicialmente muy superficial, a pocos centímetros de la superficie y en condiciones vadosas (como vemos a continuación vinculada a rasgos edáficos) lo que permitió que frecuentemente las zonas silicificadas se erosionasen y que los clastos detríticos se acumulasen en niveles finos e irregulares. Posteriormente en estos niveles se produce disolución parcial y la sílice vuela a precipitar en condiciones freáticas, formando cementos isopacos y niveles más duros o cuerpos nodulares.

El proceso inicial de silicificación interpretado para estas silcretas es que la presencia de mallas de raíces (silicificación pedogénica muy superficial) y las silicificaciones tubulares a otros tipos de bioturbaciones (quizá raíces aisladas o *borrow*s de invertebrados) favorecen la formación de finas láminas irregulares de ópalo A en condiciones vadosas. Afecta preferentemente a los conductos de bioturbaciones, posiblemente debido a que son zonas más porosas y ricas en materia orgánica (p. ej. Deocampo y Ashley, 1999). Además, en las mallas y en otras bioturbaciones existirían condiciones ácidas debidas a la formación de ácidos orgánicos y liberación de CO<sub>2</sub> durante la descomposición de la materia orgánica. Estas condiciones ácidas contrastarían con las aguas alcalinas con sílice en disolución vinculadas al sistema lacustre, produciéndose la precipitación de ópalo en las zonas de pH ácido. Gutiérrez-Castorena *et al.* (2006) describen “*duripans*” actuales (característicos de climas xéricos o áridos) de ópalo amorfo con características y mecanismo de formación similares a los aquí descritos. La disolución de las conchas carbonáticas (aragonito) de los protogasterópodos es compatible con la precipitación del ópalo en zonas de pH ácido, aunque la alta solubilidad de

estas conchas hace que su disolución no sea, en sí, indicativa de condiciones ácidas. El mecanismo de contrastes de pH debido a la presencia de materia orgánica tiene ciertas similitudes con el modelo propuesto por Peterson y Von der Borch (1965) para la formación sinsedimentaria de ópalo amorfo, aunque estos autores describen procesos desarrollados en un *lagoon* y bajo lámina de agua.

La silicificación continuaría posteriormente en condiciones freáticas, produciéndose el reemplazamiento de lutitas debido a contrastes de pH entre las aguas freáticas alcalinas vinculadas al sistema lacustre somero y las aguas ácidas relacionadas con los paleosuelos de la llanura lutítica. Otro factor que interviene en el desarrollo de las silcretas es la variación del nivel freático; con periodos de desecación y concentración evaporítica de las aguas freáticas y periodos más húmedos en los que se producen la disolución de los frecuentes fitolitos, en un mecanismo parecido al expuesto por Denys *et al.* (1998) para la disolución de diatomeas. Además, las transformaciones de arcillas en la llanura lutítica también aportarían sílice a las aguas freáticas. En los rellenos de las bioturbaciones y en las zonas con mallas de raíces, la silicificación de las esmectitas podría estar favorecida por la rotura de su estructura debido a la reducción del hierro libre durante condiciones ácidas periódicas (¿estacionales?). Esta descomposición de las esmectitas liberaría, al menos, parte del Al, Mg y K y permitiría su eliminación en disolución, mientras que la sílice liberada volvería a precipitar en el mismo lugar (Brinkman *et al.*, 1973). Este proceso hace que no sea necesaria una intensa concentración por evaporación-evapotranspiración de las aguas freáticas (Thiry, 1997).

Los **nódulos y niveles de ópalo CT** de la Zona NW y la Zona W corresponden a silcretas freáticas formadas por reemplazamiento de las lutitas. La preservación de las texturas previas del sedimento, así como la silicificación parcial de ciertas zonas y los cementos de tipo rim isopacos, son indicativos de la silicificación en condiciones freáticas. La silicificación preferente de bioturbaciones, previa a la total descomposición de la materia orgánica, indica una silicificación temprana. Los rasgos de campo, como el hecho de que los niveles de ópalo están deformados por fallas y tienen formas lobuladas, indican que frecuentemente los ópalos pasaron por una fase relativamente plástica con capacidad de fluir (English, 2001). Se formarían a partir de soluciones con alta concentración de sílice, dando como resultado un gel silicatado. La precipitación del ópalo podría estar vinculada a la concentración evaporítica de las aguas freáticas, y quizá a la entrada de aguas meteóricas (con un pH neutro) durante eventos húmedos en periodos en general secos. En estos periodos más secos la evaporación sería intensa, el nivel del lago sería bajo y en las lutitas esmectíticas quedarían pequeños niveles freáticos colgados (o bolsadas de agua freática) con condiciones alcalinas que podrían incluir altas concentraciones de sílice, todos estos factores favorecerían la precipitación de ópalo originando las morfologías y texturas observadas.

Diferenciar cual de estos dos procesos (concentración evaporítica o contrastes de pH por entrada de aguas meteóricas) dominó la silicificación es complejo. Por un lado, los cuatro tipos de contextos sedimentarios en los que se dan las silicificaciones —que recapitulando son: 1) esmectitas de llanura lutítica y de ambiente lacustre somero; 2) sepiolitas palustres; 3) sepiolitas-paligorskitas de playa lacustre con calcretas y 4) lutitas arenosas fluviales— hacen pensar en la importancia de los procesos de concentración de las aguas por evaporación-evapotranspiración. Los nódulos lobulados parecen indicar un lento flujo del agua freática al mismo tiempo que se concentra y forma un gel de sílice que por deshidratación formará el

ópalo, posiblemente con influencia de ciclos de humedad-sequedad alternantes. Sin embargo, la sensibilidad de la solubilidad de la sílice a las variaciones de pH próximas a 8 nos hace considerar la entrada de aguas freáticas o la descomposición de la materia orgánica también colaboraron como mecanismos eficaces en la sobresaturación y precipitación de sílice.

Los *sílex* y *sílex opalinos* incluidos en lutitas de la Zona NW se considera que representan zonas de envejecimiento de los ópalo. La textura del sílex será resultado del proceso de envejecimiento, el cual podrá estar influido o no por la textura previa de la roca caja. En el primer caso el ópalo envejece en distinto momento y a distinta velocidad en función de las características del ópalo (dependientes del grado de silicificación, mineralogía y porosidad de la roca caja, etc.). En algunos casos, sin embargo, los nódulos de sílex podrían corresponder también a la silicificación de nódulos de carbonato incluidos en las lutitas.

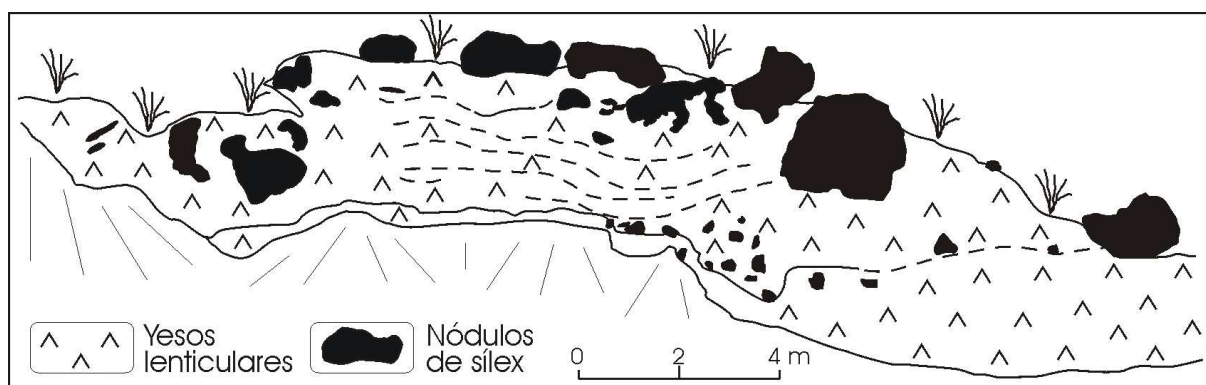
### 9.1.1.3. Silicificación de sulfatos

#### *Facies*

##### Nódulos de sílex

Los nódulos de sílex formados por silicificación de sulfatos se encuentran en la **Zona NE**, incluidos en los yesos lenticulares de ambiente palustre evaporítico —secuencia sedimentaria tipo II—. Estratigráficamente se encuentran a techo de la unidad detrítica I de la Unidad Intermedia en la Zona NE (ver Fig. 6.3).

Los nódulos tienen tamaños de centimétrico a métrico (Fig. 9.10). En los nódulos grandes la silicificación suele ser más compacta en la parte exterior, mientras que en el interior la silicificación es parcial, afectando preferentemente a las bioturbaciones (Fig. 9.11 A). Se han encontrado huecos tubulares de varios centímetros de diámetro y morfología ligeramente curvada que presentan cementos de cuarzo con morfología columnar.

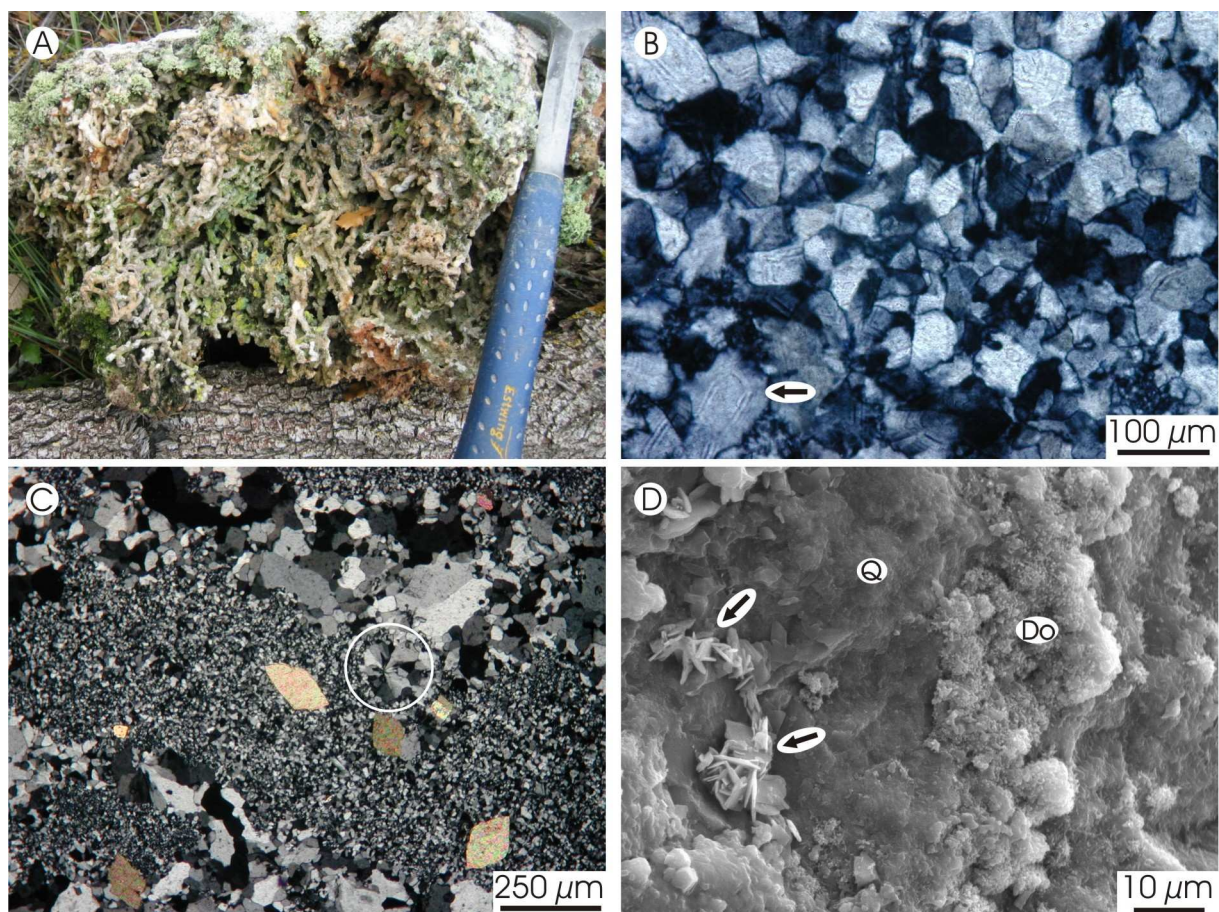


**Fig. 9.10.** Esquema de uno de los afloramientos de sílex en la zona de Los Yesares Oeste.

Los sílex están formados por mosaicos de cuarzo de micro a macrocristalino. El reemplazamiento por cuarzo de las lenticulas de yeso puede ser pseudomórfico, llegando a marcar las estructuras en menisco de las bioturbaciones. Estas bioturbaciones suelen preservar mayor porosidad que la roca circundante. En los cristales grandes se pueden observar bandas paralelas a los bordes que marcan las sucesivas etapas de crecimiento del cuarzo (Fig. 9.11 B). Son frecuentes los relictos de roca caja, principalmente de la micrita/dolomicrita que suelen incluir los yesos. Se han encontrado rombos de calcita incluidos en los mosaicos de

cuarzo, similares a los descritos en los yesos (Fig. 9.11 C). Los rombos pueden presentar los bordes corroídos. También se reconocen agregados de cristales fibroso-radiados de oxihidróxidos de Fe y/o Mn —similares a los descritos en las silicificaciones opalinas de carbonatos en el cerro de los Batallones—. Localmente se han reconocido estructuras alveolares que podrían corresponder a estructuras vegetales silicificadas. En el microscopio electrónico se han observado microcristales de yeso en roseta y dolomicritas en paso a mosaicos de cuarzo microcristalino (Fig. 9.11 D).

Los cementos suelen incluir cristales fibroso-radiados de cuarcina, lutecita y muy raramente calcedonita, también hay cuarzos petaloidales y en rosetas. En los huecos puede haber cementos formados por cristales de cuarcina en la parte externa y cementos de cuarzo macrocristalino en la parte central, así como cementos de tipo *rims* continuos y compuestos por cuarzo macrocristalino.



**Fig. 9.11.** Nódulos de sílex en facies evaporíticas de Los Yesares, Zona NE. **A)** Fotografía de un nódulo de sílex con silicificación preferente de la bioturbación de quironómidos en la parte interna, exterior más compacto (parte superior). Parte visible del martillo 29 cm. **B)** Fotomicrografía de mosaico macrocristalino de cuarzos con líneas de crecimiento (p. ej. flecha). **C)** Fotomicrografía de rombos de calcita incluidos en un mosaico de cuarzo macro- a microcristalino con cuarzos petaloidales (círculo). **D)** Imagen de MEB de yeso en roseta (flechas) y dolomicritas (Do) en paso a mosaicos microcristalinos de cuarzo (Q).

### Interpretación

La silicificación de sulfatos es un proceso relativamente común en la Cuenca de Madrid (Bustillo, 1976a; Bustillo, 1978) y en otras cuencas continentales (Thiry, 1997; Gueddari *et al.*, 1982). La formación de los nódulos de sílex en los yesos lenticulares se



produce por reemplazamiento, posiblemente en etapas tempranas de la evolución sedimentaria, como reflejan la silicificación preferente de las bioturbaciones y la silicificación de lo que podrían haber sido estructuras vegetales. La silicificación preferente de bioturbaciones en yesos lenticulares ha sido descrita anteriormente (Bustillo y Díaz-Molina, 1980; Arribas *et al.*, 1991; Rodríguez-Aranda, 1997), y es debido a su mayor porosidad y/o restos de materia orgánica. En las bioturbaciones la presencia de bacterias sulfato reductoras podría además disminuir el pH (Birnbaun y Wireman, 1984 y 1985). También las bioturbaciones suelen ser zonas con un microambiente reductor en contraste con el ambiente oxidante externo (Zijlstra, 1987).

Las condiciones químicas de la silicificación estuvieron marcadas por aguas sulfatadas, como marcan las formas fibrosas de la sílice predominantes (cuarcina y lutecita) y los cuarzos petaloidales (Folk y Pittman, 1971; Khalaf, 1988; Bustillo, 1976b), además del contexto yesífero en el que se enmarcan. Los mosaicos de cuarzo en los que se aprecian las distintas etapas de crecimiento pueden ser también indicativos de reemplazamiento en ambiente sulfatado, ya que los sulfatos retardan el crecimiento del cuarzo. La escasa silicificación de los rombos de calcita presentes en la roca caja, reemplazados sólo en los bordes, podrían indicar que las aguas que originan la silicificación estuvieron también saturadas en calcita.

Los nódulos de sílex incluidos en los yesos corresponden a silcretas formadas en ambiente freático, como marcan los cementos continuos en todo el borde de poros. La silicificación se produciría probablemente por mezcla de aguas, un proceso frecuentemente considerado en la silicificación de evaporitas (Thiry, 1997). Los lagos evaporíticos con formación de sulfatos o cloruros suelen tener pH neutral o relativamente ácido (p. ej. Gueddari *et al.*, 1982) y en estas condiciones la solubilidad del cuarzo es baja (inferior a 7 ppm; Kehew, 2001). Por otro lado la solubilidad de la sílice disminuye al aumentar la salinidad (Marshall y Warakowski, 1980). Por ello, las aguas freáticas vinculadas a las del sistema palustre evaporítico (con una hidroquímica similar) debieron de tener bajas concentraciones de sílice en disolución. La entrada de aguas freáticas dulces y con pH ligeramente alcalino, por circulación a través de facies carbonáticas (Lovering y Patten, 1962) o detríticas (Martín de Vidales *et al.*, 1988), podría incorporar mayores tasas de sílice en disolución, y al mezclarse con las aguas freáticas salinas del sistema evaporítico favorecerían la silicificación de los yesos (Lovering y Patten, 1962; Ortí y Rosell, 2000).

En estas condiciones, las concentraciones de sílice relativamente bajas favorecen el reemplazamiento del yeso por cuarzo y no por ópalo (ya que el ópalo requeriría concentraciones de SiO<sub>2</sub> mucho más altas), como apoya la ausencia de rasgos de envejecimiento. Excepto quizá en el interior de las bioturbaciones y otras zonas don los mosaicos de cuarzo microcristalino, pueden reflejan la precipitación de ópalo a partir de aguas relativamente más sobresaturadas y su posterior envejecimiento.

En la interpretación de la silicificación de sedimentos evaporíticos, al igual que otros ambientes sedimentarios, hay que ser cuidadosos, ya que aunque los minerales de la sílice indiquen la presencia de sulfatos en las aguas (p. ej. cuarcina) la silicificación puede no haberse producido en un medio sedimentario evaporítico si no en momentos posteriores de la evolución diagenética (Thiry, 1997). En este sentido será necesario estudiar la existencia de



otros procesos diagenéticos y, a partir de su relación con la silicificación, intentar aclarar si la silicificación se produjo en relación al ambiente evaporítico o no.

#### 9.1.1.4. Silicificación de diatomitas

##### Facies

##### Niveles de ópalo CT

Los niveles de ópalo asociados a diatomitas lacustres se localizan en áreas relativamente pequeñas de la **Zona W** (ver Fig. 6.1 B) incluidos en las secuencias sedimentarias tipo VIII. Estas silicificaciones han sido ya estudiadas con detalle en trabajos anteriores (Bustillo y Bustillo, 1988; Pozo y López, 2004), por lo que aquí sólo haremos un repaso de los rasgos principales. Los niveles diatomíticos están intercalados entre calizas y margas y los ópalos forman niveles tabulares de espesor centi-decimétrico de varias decenas de metros de continuidad lateral y nódulos aplanados paralelos a la estratificación. Tienen color marrón claro, marrón oscuro o negro. Los colores suelen formar láminas alternantes, que representan la laminación inicial del sedimento (Fig. 9.12). En relación a ellos se han reconocido estructuras de hundimiento (subsidiencias muy localizadas) que deforman y fracturan las capas, amoldándose la silicificación a la morfología resultante y fosilizando las fracturas asociadas.



**Fig. 9.12.** Fotografía de diatomitas con fracturas y posteriormente silicificadas. Las láminas oscuras corresponden a niveles más ricos en materia orgánica.

##### Interpretación

Estos niveles han sido interpretados como una silicificación (pero no una silcreta) vinculada a la redistribución de la sílice de las diatomeas y otros organismos biosilíceos (Bustillo y Bustillo, 1988) presentes en facies lacustres. La disolución de las diatomitas podría producirse durante la percolación de aguas alcalinas del lago (Pozo y López, 2004) en periodos de nivel del lago relativamente bajo. La precipitación de la sílice se produciría por diagénesis temprana en condiciones freáticas (Bustillo y Bustillo, 1988) y posiblemente debido al pH relativamente más bajo de niveles con materia orgánica (Denys *et al.*, 1998). Este mecanismo ha sido propuesto por Denys *et al.* (1998) en facies lacustres someras con diatomeas similares a las aquí estudiadas. Por otra parte, el ópalo es posterior a las estructuras de deformación, ya que estas condicionan su morfología, indicando que las fracturas son relativamente tempranas, anteriores a la diagénesis temprana de las diatomitas.

## 9.1.2. Discusión sobre los procesos de silicificación

### 9.1.2.1. Silcretas vadosas y freáticas

Las silicificaciones superficiales se realizan en bien ambiente vadoso o freático (Thiry, 1997) y las rocas resultantes de ambas se suelen denominar silcretas. De acuerdo con este autor las texturas y estructuras de estas rocas pueden servir para diferenciar el ambiente. Las silicificaciones pedogénicas (vadosas) desarrollan texturas y fabricas propias, que son características de suelos (estructuras de iluviación, disyunciones prismáticas, distribución en el perfil de los minerales de la sílice, etc) y borran las de la roca caja. En cambio, las silicificaciones freáticas tienden a mantener la estructura de la roca caja. Basándonos en este criterio, y teniendo en cuenta que tanto para el caso de las calizas como para el de las lutitas se conservan en parte las estructuras y fábricas de la roca caja, pensamos que una gran parte del proceso de silicificación de las rocas estudiadas se realiza en ambiente freático. Sin embargo hay características en los sílex opalinos, como el envejecimiento preferente de la parte superior de los niveles (Zona NE) y ciertos glaébulo que podrían resultar de la brechificación del ópalo, que indicarían que estas silcretas pudieron desarrollarse en algunos periodos también en la zona vadosa del perfil de silicificación (Nahon, 1991; Bustillo y Alonso-Zarza, (2003). Las estructuras glaebulares e intraclásticas, típicas del ambiente vadoso, también se adquieren si una silcreta se forma inicialmente en ambiente freático y luego, poco después, está sometida a un ambiente vadoso por oscilaciones del nivel freático. Esta génesis mixta, con participación de ambos ambientes (primero vadoso y después freático), ha sido también reconocida en silcretas llanura lutítica de playa lacustre (Bustillo y Bustillo 2000).

### 9.1.2.2. Origen de la sílice

La fuente de la sílice en las silicificaciones estudiadas en la Cuenca de Madrid es un problema complejo. *A priori* se podrían descartar dos importantes fuentes de sílice: las cenizas volcánicas y las aguas hidrotermales; aunque en ocasiones estos procesos han sido considerados en la cuenca (García-Romero, 2004), no parecen probables ya que no se han encontrado evidencias de su existencia. La explicación del origen de la sílice ha de hacerse pues a partir de otros procesos de gran importancia en las silicificaciones continentales.

La sílice puede tener su origen fuera del sedimento en el que se produce la silicificación y ser incorporada a través de las aguas superficiales y freáticas, o también puede originarse en el mismo sedimento donde se produce la silicificación. Mecanismos de generación de sílice (susceptible de ser transportada o de dar lugar a silicificaciones *in situ*) son la disolución de silicatos y componentes biosilíceos y las transformaciones minerales.

a) Los aportes de aguas superficiales tienen bajas cantidades de sílice en disolución (14 ppm de media) y las aguas freáticas ligeramente mayor (17 ppm) —mientras que en lagos y océanos con aguas recientemente derivadas de lluvia o nieve es de 3 ppm— (Davis, 1964). Hoy día las aguas subterráneas del margen sur de la cuenca del Duero tienen una concentración de 10 a 40 ppm de sílice disuelta (Albert, 1979; Salvany *et al.*, 1994). Variaciones en la concentración inicial de sílice de las aguas superficiales y freáticas se pueden producir por su reacción con la atmósfera o con silicatos, y además por la precipitación de carbonatos y sales (Jones *et al.*, 1967). Estos procesos afectan a la química de

la solución (p. ej. el pH) y por tanto a la cantidad de sílice susceptible de permanecer en disolución. Además hay que destacar el modelo de evolución geoquímica de Millot (1970) que predice un aumento de la concentración de silicio y magnesio hacia el centro de las cuencas cerradas.

Potencialmente en las tres zonas de estudio el aporte de aguas superficiales y freáticas con sílice en disolución (aunque sea en bajas proporciones) es un posible origen de la sílice. La presencia sílice en las soluciones intersticiales es, sin embargo, sólo un factor previo necesario para la silicificación, además han de producirse cambios físico-químicos que generen la sobresaturación y precipitación.

b) La solubilidad de los componentes biosilíceos (como diatomeas o fitolitos) es alta y los convierte en una importante fuente de sílice en medios continentales y marinos (p. ej. Gunn y Galloway, 1978; Knauth, 1979; Oehler, 1997; Clarke, 2003; Pozo y López, 2004). Su disolución provoca el reemplazamiento y la cementación por sílice preferentemente de las rocas en las que se encuentran y de las facies adyacentes. Espículas, diatomeas y fitolitos incluidos en el sedimento original pueden quedar totalmente destruidas o irreconocibles tras los procesos de disolución y silicificación. Por lo tanto los restos de microfósiles silíceos son mucho más comunes en el sedimento original que en las silcretas (Clarke, 2003).

La disolución de tectosilicatos es una clara fuente de sílice a las aguas freáticas y superficiales (Martín de Vidales *et al.*, 1988) y ha sido también considerada, desde hace años como una fuente de sílice importante en la silicificación (Banks, 1970). En la mayoría de las aguas naturales la sílice generada en los procesos de disolución de silicatos está formada por monómeros (Dietzel, 2000). La disolución de filosilicatos como la paligorskita ha sido citada como fuente de sílice en la cuenca de Madrid (Pozo y López, 2004). Un mecanismo alternativo para la generación de sílice libre en condiciones de intensa hidrólisis de silicatos es el recogido por Thiry (1992), en el que un residuo de sílice amorfa (menos soluble) queda tras eliminación del aluminio en condiciones de pH variable.

La disolución de silicatos es un factor que potencialmente puede estar presente en las tres zonas de estudio, aunque otras fuentes de sílice son posiblemente más importantes en los distintos ambientes sedimentarios estudiados.

c) Las transformaciones minerales pueden incrementar de forma drástica la concentración de sílice en las aguas intersticiales. El principal factor que tenemos que considerar aquí es el desarrollo de calcretas en facies lutíticas (principalmente esmectíticas, sepiolíticas y paligorskíticas). Las costras carbonáticas formadas en facies lutíticas son frecuentes en las cuencas terciarias españolas (Armenteros *et al.*, 1995; Alonso-Zarza, 1999; Armenteros y Huerta, 2006) y dado que frecuentemente conllevan el reemplazamiento de silicatos por carbonatos han sido consideradas con anterioridad como el origen de la sílice en puntos de la Zona NW (Bustillo y Bustillo, 2000; Bustillo y Alonso-Zarza, 2003). Otro factor importante son las transformaciones entre minerales de la arcilla, como por ejemplo la transformación de la esmectita beidellita (dioctaédrica) a saponita (trioctaédrica), que es un proceso importante en la Zona W (Pozo y Casas, 1999) y que potencialmente puede generar la liberación de grandes cantidades de sílice al medio, ya que la beidellita tiene en torno a un

17% más de SiO<sub>2</sub> en su composición (Barthelmy, 2009). Los procesos de transformación de arcillas se describen más ampliamente en el apartado 9.2.2.1.

Por último es importante señalar que en las zonas NE y W todas las silcretas estudiadas se desarrollan en “perfiles de no-alteración” (Summerfield, 1983b), por lo que el origen de la sílice no está en la evolución edáfica de los perfiles. Pero en la Zona NW los procesos de alteración de arcillas en condiciones superficiales podrían liberar sílice, por lo que las silicificaciones podrían corresponder también a “perfiles de alteración” (Summerfield, 1983b).

## **9.2. Otros procesos diagenéticos**

### **9.2.1. Autigénesis de sulfatos**

#### **9.2.1.1. Lentículas de yeso**

Cristales lenticulares de yeso y sobre todo pseudomorfos de estos cristales se han descrito en la mayoría de los carbonatos palustres. Se trata de cristales intersticiales con forma de lentícula. Tienen tamaños que varían desde pocas decenas de micras hasta varios centímetros. Pueden formar rosetas también de tamaño variable. Es frecuente encontrar, sobre todo en el ambiente palustre con condiciones más evaporíticas (Zona NE) bioturbaciones con rellenos en menisco con abundantes lentículas. Localmente (sección de Muduex) las lentículas son muy abundantes y cristales pequeños quedan desplazados o incluidos en cristales más grandes.

Los yesos lenticulares de ambiente palustre evaporítico suelen presentar lentículas con contornos alabeados y grandes cristales de yeso (1-5 cm) cementando grietas. Estos cementos también se han observado en grietas de los nódulos de sílex incluidos en los yesos.

*Interpretación:* Está generalmente aceptado que la formación intersticial de cristales lenticulares de yeso se relaciona con momentos de alta evaporación y con la retracción de los sistemas palustres (Armenteros *et al.*, 1995). Su génesis se asocia a periodos en los que el nivel freático está cerca de la superficie cuando el sedimento queda expuesto en los márgenes lacustres o playas. En estos momentos la evaporación de la humedad del suelo provoca la concentración de las aguas vadasas a través de procesos de ascenso capilar. Las lentículas de yeso se formaron cuando las soluciones intersticiales quedaron enriquecidas localmente en sulfatos. En los puntos que grandes cristales de yeso desplazan o engloban otros más pequeños quedan patentes varias etapas de crecimiento de cristales, probablemente inducidas por variaciones en la posición del nivel freático.

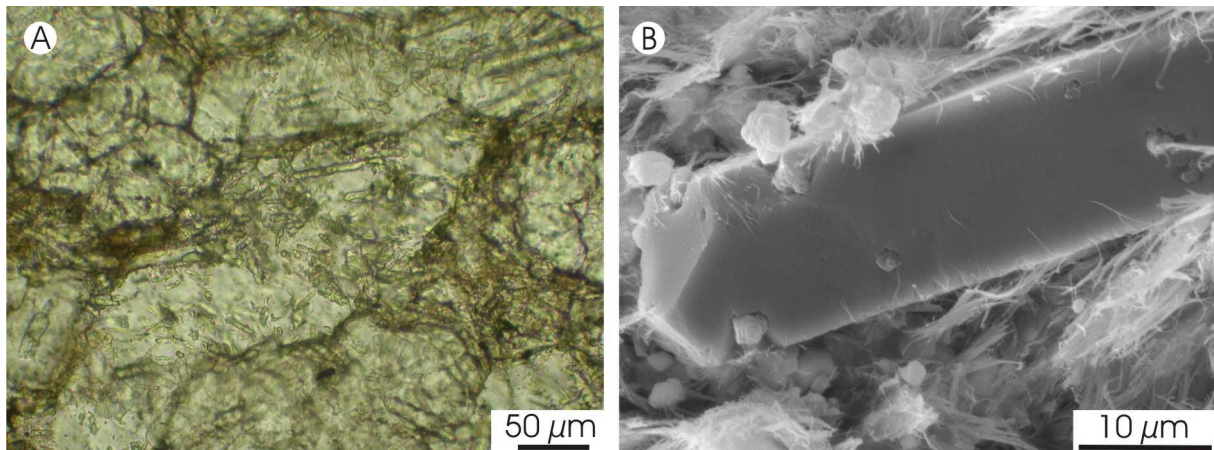
En la formación de los cristales de yeso también puede haber una influencia orgánica (Rodríguez-Aranda y Calvo, 1997). Las lentículas agrupadas pudieron estar condicionadas por la actividad de plantas y otros organismos que facilitaron la formación de los cristales lenticulares (Cody, 1979).

Los contornos alabeados entre lentículas de yeso reflejan cierto grado de disolución y compactación. La disolución del yeso es frecuente durante la percolación y esorrentía de fluidos de origen meteórico. Los sulfatos pueden concentrarse en las aguas freáticas y precipitar formando cementos. Este proceso es probable que esté vinculado a la exposición

subaérea actual de los depósitos.

#### 9.2.1.2. Prismas de celestina

En los carbonatos y yesos del ambiente palustre carbonático y evaporítico de la Zona NE se han reconocido frecuentes cristales de celestina. La celestina forma prismas de pequeño tamaño (hasta 200 micras de largo y 30 de ancho) con sección rómbica y puntas biseladas que presentan bajos colores de interferencia. Frecuentemente aparecen tanto pseudomorfos como moldes de los prismas en las dolomicritas y también aparecen cristales de celestina incluidos en dedolomías (Fig. 9.13 A). La celestina puede llegar a alcanzar el 10 % en margas de dolomita y sepiolita. En esta última facies se pueden observar prismas de celestina corroídos en los puntos de nucleación de cristallitos de dolomicrita (Fig. 9.13 B).



**Fig. 9.13. A)** Fotomicrografía de cristales de calcita en una dedolomía (en el centro de la imagen se reconoce un pseudomorfo de un cristal lenticular de yeso) que incluyen abundantes prismas de celestina. Nícoles paralelos. Palazuelos. **B)** Imagen de MEB de un prisma de celestina corroído en los puntos de formación de cristallitos de dolomita. La matriz son fibras de sepiolita. Jadraque.

**Interpretación:** La celestina es considerada habitualmente como un mineral evaporítico, que se formarían en los momentos de mayor concentración de las aguas. Aunque más recientemente se ha vinculado con actividad microbiana, como la sulfato reducción (Sanz-Montero *et al.*, 2005). El origen del estroncio podría estar en la disolución de formaciones evaporíticas con yeso (Carlson, 1987), como las encontradas en el borde este de la cuenca (Calvo *et al.*, 1989a y b). La celestina encontrada en las facies evaporíticas podría originarse también por la liberación de estroncio durante el paso de anhidrita a yeso (S. Sánchez-Moral *com. pers.*, 2009).

### 9.2.2. Autigénesis de arcillas

#### 9.2.2.1. Esmectitas magnesianas

Las esmectitas magnesianas trioctaédricas son frecuentes en el ambiente de llanura lutítica de margen lacustre en las zonas NW y W formando niveles de espesor variable, frecuentemente de color verde o marrón claro-rosa. En los estudios de DRX los agregados orientados presentan un pico principal —reflexión basal (001)— más o menos agudo próximo a  $\sim 14 \text{ \AA}$  ( $\sim 6,2^\circ 2\theta$ ) que pasa a  $\sim 17 \text{ \AA}$  ( $\sim 5^\circ 2\theta$ ) al solvatar con etilén-glicol. El pico correspondiente a la reflexión (060) es cercano a  $\sim 1,52 \text{ \AA}$  ( $\sim 60,9^\circ 2\theta$ ). En los estudios de MEB las esmectitas magnesianas se caracterizan por una estructura replegada, arrugada o enterolítica. Localmente se han reconocido zonas con estructura en panal de abeja, asociada a





### 9.2.2.2. Asociación sepiolita-paligorskita-esmectita

La asociación de sepiolita-paligorskita-esmectita puede darse con diferentes cantidades relativas de estos minerales en los distintos ambientes sedimentarios estudiados, pudiendo presentarse dos o las tres arcillas juntas.

En la Zona NE se han reconocido localmente (en la base de la columna de Palazuelos) esmectitas magnesianas con pequeñas cantidades de paligorskita y sepiolita. Representan la llanura lutítica vinculada al ambiente palustre carbonático. Forman un nivel decimétrico de colores pardos o rosa. Puede haber pequeños cristales de dolomita recubiertos por las fibras de sepiolita o paligorskita.

En la Zona NW son frecuentes las esmectitas magnesianas de ambiente lacustre somero o margen lacustre con cantidades variables de paligorskita, más abundante a techo de secuencia. La paligorskita se asocia a lutitas esmectíticas masivas con abundante bioturbación de raíces o la lutitas en agregados. Las proporciones de paligorskita asociadas a esmectitas magnesianas suelen ser relativamente bajas (5-10%), aunque el nivel que forma el techo de la columna M50-R3 llega a tener un 25% de paligorskita.

En la Zona W son frecuentes las lutitas con sepiolita-paligorskita-esmectita en la parte alta de los tramos correspondientes al ambiente de palustre sepiolítico/llanura lutítica con calcretas (ver capítulo 7). Forman niveles centimétricos o decimétricos de color verde claro, marrón rojizo o gris azulado, a techo de secuencia suelen ser muy oscuras. Frecuentemente muestran estructura granular y más raramente laminación submilimétrica. Es común la bioturbación de raíces finas y nódulos calcíticos de bordes difusos con organización columnar. Están formadas principalmente por paligorskita y sepiolita en proporciones variables. La paligorskita puede superar el 80% a techo de las secuencias. Además hay cantidades que en ocasiones pueden llegar al 30% de granos detríticos finos de cuarzo y feldespato con bordes corroídos y pequeñas proporciones de yeso.

*Interpretación:* En relación a la asociación sepiolita-paligorskita-esmectita hay que recordar que la precipitación directa de sepiolita en el fondo de cuerpos de agua ha sido considerada en el capítulo 7 como el principal factor de formación de este mineral en la zona de estudio. Sin embargo la sepiolita, al igual que la paligorskita, también puede tener un origen autigénico vinculado a procesos edáficos en clima árido (Singer, 1984; Galán y Castillo, 1984; Leguey *et al.*, 1985 y 1989; Retallack (2001). Posiblemente mediante un proceso de disolución-reprecipitación a partir de esmectitas (Khoury, 1982, Hay *et al.*, 1986). En un área parcialmente solapada con la Zona W de esta tesis (en el sector de Esquivias), se ha propuesto que los procesos edafogénicos provocan la transformación de esmectitas di y trioctaédricas en paligorskita y sepiolita respectivamente (Martín de Vidales y Pozo, 1987; Martín de Vidales *et al.*, 1988).

Las características observadas en las lutitas con paligorskita (altas proporciones de paligorskita, laminación fina, granos detríticos, textura granular-brechoide y bioturbación de raíces) indican que la paligorskita pudo formarse por transformación de otros filosilicatos, posiblemente esmectitas dioctaédricas detríticas (Martín de Vidales y Pozo, 1987; Martín de Vidales *et al.*, 1988; Galán, 1992; Torres-Ruiz *et al.*, 1994). Los procesos pedogénicos actuarían sobre esmectitas de origen lacustre o de llanura lutítica de margen lacustre debido al

aumento de la concentración de magnesio, por evaporación y por formación de calcretas en otras zonas (Botha y Huges, 1992). Este contexto de formación de la paligorskita tuvo lugar en (Calvo *et al.*, 1999a): las etapas de retracción del lago y el desarrollo de suelos en una playa durante prolongados periodos de exposición, o en las áreas que rodean el lago (Jones, 1986; Webster y Jones, 1994). Jones y Galán (1988) han demostrado que en gran parte la formación de paligorskita puede ser por disolución-reprecipitación de esmectita detrítica, debido a un aumento del pH y al aumento de la concentración de sílice y magnesio en el medio.

### **9.2.3. Alteración de tectosilicatos**

#### **9.2.3.1. Granos de cuarzo y feldespatos corroídos**

Granos de cuarzo y feldespato de morfologías corroídas se han encontrado principalmente en las lutitas paligorskíticas, calcretas y dolocretas del ambiente de llanura lutítica de la Zona W (secuencias V). En algunos niveles de lutitas paligorskíticas se han encontrado cantidades importantes de feldespato (hasta 30 %) junto con cantidades muy bajas de cuarzo.

También se han reconocido en los carbonatos de la Zona NE (p. ej. sección de Muduex) y NW. En general se trata de granos de pequeños tamaño (de limo a arena fina) con morfologías irregulares incluidos en carbonatos micríticos o mosaicos de calcita.

*Interpretación:* Los granos de cuarzo y feldespatos corroídos pueden estar originados por procesos de disolución. La disolución del cuarzo se favorece en condiciones alcalinas (Iler, 1979), propias del ambiente de llanura lutítica con esmectitas. En estas condiciones la disolución del feldespato es menos intensa, lo que justifica su mayor abundancia en algunos casos (Pozo *et al.*, 2006). La alteración del feldespato se ve favorecida en medios ácidos (Parcerisa *et al.*, 2001) y por procesos edafocímicos, liberando sodio y dando lugar a condiciones alcalinas en el medio (Martín de Vidales *et al.* (1988).

El proceso de carbonatación de silicatos es frecuente en calcretas, dolocretas y carbonatos palustres. Posiblemente se produce por un mecanismo de disolución-reprecipitación en condiciones alcalinas, resultado de que la solubilidad de la sílice aumenta y la calcita disminuye al aumentar el pH y viceversa (Walker, 1960).

Estos procesos son comunes en carbonatos palustres y costras carbonáticas, sin embargo, como hemos visto anteriormente (apartado 9.1.2.2), pueden aportar una significativa cantidad de sílice en disolución.

### **9.2.4. Autigénesis de zeolitas**

#### **9.2.4.1. Prismas de zeolitas**

Cristales prismáticos de zeolitas han aparecido en los niveles más altos de las lutitas masivas del ambiente lacustre somero y en las lutitas formadas por agregados del ambiente de margen lacustre en la Zona NW. Forman cristales prismáticos blancos de menos de 1 cm de largo incluidos en las lutitas esmectíticas. En los análisis de DRX de estos prismas se han identificado una serie de picos que corresponden principalmente a heulandita, aunque también

podrían estar presentes la mordenita u otras especies (quizá laumontita). En los estudios de MEB se han observado además microcristales prismáticos, generalmente de sección cuadrada o rómbica y de menos de 100  $\mu\text{m}$  de largo, que cementan grietas de desecación y otros microporos de las lutitas. En ellos se realizaron análisis con EDS y no se detectó la presencia de Na. Los elementos detectados son:  $\text{Si} > \text{Al} > \text{Mg} \geq \text{Ca} > \text{K}$ . Las proporciones de Mg y Ca fueron variables y en algunos casos se detectaron indicios de Fe y Ti. Estas especies sin Na podrían corresponder a mazzita u offretita.

**Interpretación:** Las zeolitas son minerales habituales en cuencas continentales alcalinas (Surdam y Sheppard, 1978). Pueden formarse a partir de geles silíceos cuya composición estará controlada por las aguas del lago (Mariner y Surdam, 1970). La formación de zeolitas también puede deberse a la reacción de aguas intersticiales con arcillas poco cristalinas (Renaut, 1993). En cualquier caso las zeolitas reflejan condiciones netamente alcalinas, llegando a ser estables algunas especies (p. ej. analcima) a pH superior a 10 (La Iglesia, 1989; Lechert, 2009). También se ha descrito zeolitas ligadas a silicificaciones, silicatos sódicos y tapices microbiales en la Cuenca Chad (Sebag *et al.*, 1999 y 2001) estos tapices podrían ser comparados con las estructuras microbiales encontradas en la sección del cruce M50-R3 (Fig. 9.6. D). En la Cuenca de Madrid se ha descrito heulandita ligada a lutitas esmectíticas de posiciones estratigráficas equivalentes a la nuestra (Cuevas *et al.*, 1995; Pozo *et al.*, 2006). La heulandita, al igual que la analcima (Calvo *et al.*, 1995a), ha sido frecuentemente interpretada como formada en ambiente de margen lacustre-playa, resultado de la concentración del agua freática subsuperficial debido a procesos de capilaridad-evaporación y evapotranspiración, posiblemente durante periodos más secos. En facies similares de otras zonas de la cuenca de Madrid (Wright y Alonso-Zarza, 1992) también se ha relacionado la formación de zeolitas (analcima en este caso) con la influencia de aguas freáticas del sistema lacustre. La formación de zeolitas cálcico-magnésicas sin Na correspondería a aguas intersticiales alcalinas sin Na, pero con alta actividad de Mg y Ca.

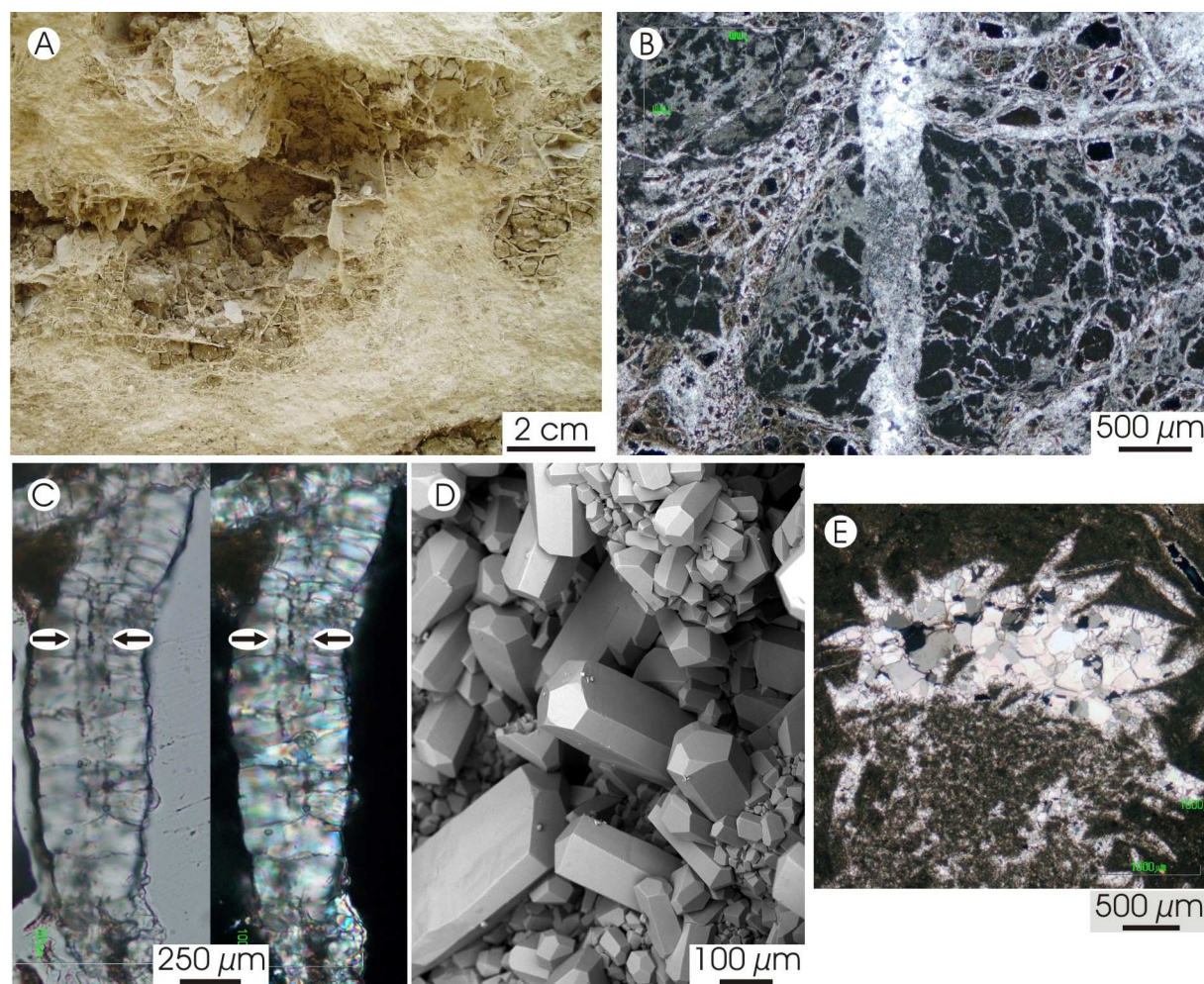
## 9.2.5. Cementación de calcita

### 9.2.5.1. Cementos de calcita esparítica

Los cementos de calcita se han reconocido en las zonas NE y W. En la Zona NE están vinculados a micritas y dolomicritas de los ambientes palustre carbonático y palustre evaporítico. En la Zona W son frecuentes en: i) todos los carbonatos y las esmectitas del ambiente de llanura lutítica con calcretas y dolocretas; ii) en el ambiente palustre carbonático con exokarst; y iii) en las calizas tableadas de los rellenos de cavidades de colapso.

La calcita cementa porosidad de diversos orígenes: grietas, huecos entre intraclastos, porosidad de bioclastos (p. ej. gasterópodos) y bioturbación de raíces, así como moldes de intraclastos, lenticulas de yeso y prismas de celestina. Se trata de cementos esparíticos sin relictos ni fantasmas de la roca que los rodea. Los cristales tienen tamaños variables, en el borde externo de los poros pueden formar microesparita o cristales alargados perpendiculares a la superficie, hacia la parte central pueden pasar a cristales de varias centenas de micras. También se han reconocido cristales poiquilotópicos de tamaño milimétrico en relación a la bioturbación de raíces. Tenemos que mencionar aquí que se han reconocido espeleotemas de calcita que se tratarán más adelante.

Además de estos rasgos generales, en el ambiente de llanura lutítica con calcretas de la zona W se han reconocido venas de calcita formando las estructuras con morfologías parecidas a *boxwork* (Fig. 9.14. A) descritas en el capítulo 7 e interpretadas como estructuras edáficas de tipo septaria (Freytet y Plaziat, 1982, lámina 31). Se asocian a calcretas con estructura nodular, columnar y laminar (secuencias sedimentarias V-3 y V-4), y también se han reconocido en las dolocretas y lutitas esmectíticas (secuencia V-2). Los cementos se desarrollan a favor de fracturas y grietas que pueden llegar a formar gran parte de la roca. Se trata de mosaicos de esparita con tamaño de cristales variable, desde microesparita, hasta varias centenas de micras y cristales prismáticos con terminaciones en diente de perro. Los cristales se incluyen en una red de grietas muy ramificadas en las que se pueden reconocer morfologías correspondientes a raíces (Fig. 9.14. B). Se han observado estrechamientos similares a los descritos por Scholefield y Hall (1985) en raíces de plantas herbáceas. En algunos casos se preservan restos carbonáticos, reconociéndose lo que podrían corresponder al cilindro vascular interno (endodermis) y la epidermis de un pelo radicular (Fig. 9.14. C). Esta estructura podría corresponder al patrón de descomposición descrito por Henry y Deacon (1981) que establece que alrededor de la endodermis la descomposición es más lenta. Localmente se han encontrado cementos prismáticos con base subhexagonal (Fig. 9.14. D).



**Fig. 9.14.** Cementos de calcita esparítica. **A)** Fotografía de la textura tipo *boxwork* formada por cementos de calcita que reflejan la bioturbación de mallas de raíces separando bloques angulosos de lutitas. La Lastra. **B)** Fotomicrografía de una raíz vertical con numerosas ramificaciones cementada por calcita. Se observa un estrechamiento en la parte inferior. Nícoles cruzados. Valdeinfierno. **C)** Fotomicrografías de restos de un pelo radicular incluidos en un cristal de calcita (flechas), explicación en el texto. Nícoles paralelos (izq.) y nícoles

cruzados (dcha.). Valdeinfierno. **D)** Imagen de MEB de una microgeoda con cementos de calcita prismática subhexagonal incluida en las calizas con mallas de raíces. Cerro Taragudo. **E)** Fotomicrografía de calcita esparítica cementando un hueco con relleno geopetal. En hueco corresponde a la disolución de lenticulas de yeso. Nícoles cruzados. Las campanillas.

**Interpretación:** Los cementos de calcita esparítica reflejan la circulación de fluidos con bajas concentraciones de magnesio durante la evolución diagenética posterior al enterramiento. Representan diagénesis temprana en condiciones freáticas a partir de aguas con baja relación Mg/Ca y sobresaturadas en calcita.

Las venas de calcita de tipo septaria de la Zona W corresponden a la cementación de grietas y porosidad de raíces. En las esmectitas, la presencia de grietas posiblemente está favorecida por el hinchamiento y contracción durante ciclos de humedad-sequedad. La cementación debió de ser muy temprana, cuando aun quedaban restos de la materia orgánica vegetal. Las formas fibrosas y prismáticas en los cementos de calcita se ven favorecidas por una cierta concentración del magnesio en las aguas de formación (Lindholm, 1974; Folk, 1974).

#### 9.2.5.2. Pseudomorfo calcíticos de cristales de yeso y celestina

En las tres zonas de estudio son frecuentes los pseudomorfos calcíticos de lenticulas de yeso. Los pseudomorfos tienen tamaños muy variables, desde pocas micras hasta varios centímetros y generalmente están formados por mosaicos de calcita esparítica. La calcita no suele tener inclusiones ni impurezas y en ocasiones se asocia a rellenos geopetales (Fig. 9.14. E). Por otra parte en la Zona NE son frecuentes los pseudomorfos de prismas de celestina formados por mosaicos de microesparita calcítica que pueden tener porosidad en la parte central. También se han encontrado moldes de prismas no cementados.

**Interpretación:** Los pseudomorfos de cristales de yeso son frecuentes en las cuencas cenozoicas de la Península Ibérica y se consideran el resultado de la disolución del yeso y precipitación de calcita en varias fases no simultáneas (Cañaveras *et al.*, 1995). La cementación se produciría a escasa profundidad, a partir de aguas carbonáticas de origen meteórico (Cañaveras *et al.*, 1996b).

Los pseudomorfos de cristales de celestina, al igual que los de yeso, consideramos que se forman por un proceso de disolución y cementación, debido a su naturaleza soluble; lo que se ve apoyado por la existencia de porosidad móldica de los prismas.

### 9.2.6. Cementación de estroncianita

#### 9.2.6.1. Cementos de estroncianita prismático-radiada

En algunos niveles de dolomicritas del ambiente palustre carbonático de la Zona NE se han reconocido poros con cementos de estroncianita (carbonato de estroncio), identificados mediante microsonda electrónica. En lámina delgada los cristales forman agregados subesféricos con estructura prismático-radiada. Tienen hasta 1 mm de longitud, el ancho no supera las 300  $\mu\text{m}$  y muestra bordes ligeramente irregulares.

**Interpretación:** La formación de cementos de estroncianita suele estar ligada a condiciones evaporíticas que originan el aumento de la concentración de Sr en el agua

freática. Como ya se ha dicho anteriormente un posible origen del estroncio sería la disolución de yesos en superficie (Carlson, 1987), quizá los encontrados en el borde este de la cuenca (Calvo *et al.*, 1989a y b).

### 9.2.7. Calcitización

#### 9.2.7.1. Dedolomías

Esta facies se han reconocido frecuentemente en la Zona NE en relación a las dolomicritas y dolomicritas sepiolíticas de las secuencias de ambiente palustre carbonático-sepiolítico y de ambiente palustre evaporítico. En esta zona forman cuerpos que pueden ser blandos y de bordes difusos, o cuerpos duros de bordes netos con morfología irregular. En la zona NW se incluyen en lutitas de ambiente lacustre somero formando niveles con laminación irregular. Forman niveles tabulares laminados de dureza variable. La dureza de la facies vienen determinada por la cantidad de dolomicrita (a veces con lutitas) incluida entre los cristales de calcita.

Las dedolomías están formadas por mosaicos de calcita con relictos de dolomicrita (Fig. 9.15 A). Los intraclastos incluidos en las dolomicritas pueden estar más o menos reemplazados que la matriz. Los mosaicos de calcita están formados por cristales con tamaños desde 10-30  $\mu\text{m}$  hasta 3-4 mm y suelen presentar abundantes inclusiones que les confiere un aspecto sucio. Son muy frecuentes los pseudomorfos de cristales lenticulares de yeso y de microcristales prismáticos de celestina, así como fantasmas de cristales rómbicos con bandas de crecimiento y el borde externo marcados por inclusiones/impurezas.

En algunos casos (sección de Muduex, Zona NE) se han observado cristales rómbicos y pseudomorfos monocristalinos de lenticulas de yeso con inclusiones relativamente escasas y que muestran recrecimientos de calcita en continuidad óptica mucho más rica en impurezas (Fig. 9.15 B). A veces se han observado cristales de calcita incluidos en una dolomicrita poco densa que constituye el relleno de bioturbación de raíces. En estos casos y en otras ocasiones que los cristales también tienen bordes de crecimiento libres (no limitados por otros cristales de calcita) se desarrollan cristales redondeados con bordes muy irregulares (Fig. 9.15 C). Localmente (p. ej. muestra JAD-2) estos cristales pueden ser grandes (1-2 mm) muy limpios (con escasas inclusiones) y afectados por procesos de silicificación.

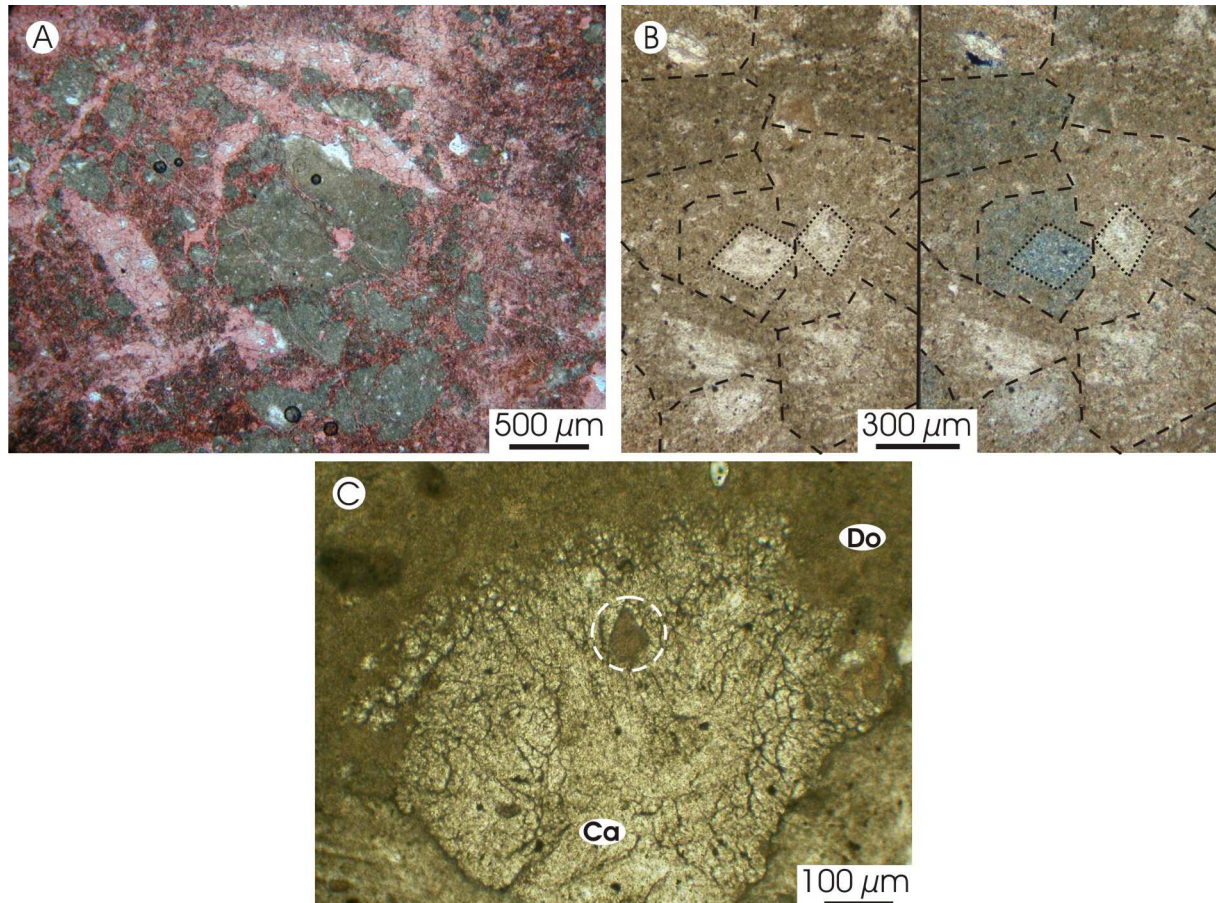
Interpretación: Las dedolomías representan el reemplazamiento por calcita de dolomicritas formadas en ambiente palustre. Se considera en general un proceso relativamente temprano porque afecta preferentemente o de forma diferente a bioturbaciones y componentes primarios, indicando una baja homogenización de la roca. La alternancia de finas láminas de calcita y dolomita también apoya un origen temprano (Calvo *et al.*, 1995a). Sin embargo en los casos en los que la calcita forma la mayor parte de la roca la dedolomitización podría estar ligada a periodos de exposición.

La dedolomitización correspondería a la circulación de aguas meteóricas con una baja relación Mg/Ca. El aumento de la concentración de calcio pudo estar originado por la disolución de yesos intrasedimentarios, lo que aportaría calcio, mientras que el sulfato, muy soluble, permanecería en solución (Evamy, 1967; Cañaveras *et al.*, 1996b y 2003). El proceso



de reemplazamiento estaría inducido por el efecto del ión común, que desencadena la disolución de la dolomita y la precipitación simultánea de calcita (Cañaveras *et al.*, 1996b).

Los rombos de calcita relativamente limpios representan una calcitización previa a la dedolomitización generalizada y formación de mosaicos de calcita con impurezas. Rombo similares han sido descritos en dedolomías del techo de la Unidad Intermedia de la Cuenca de Madrid (Cañaveras *et al.*, 1996b).



**Fig. 9.15.** Facies de calcitización. **A)** Fotomicrografía de una dedolomía (color rojo parcial por tinción con alizarina) incluyendo relictos de dolomicrita (color gris) y pseudomorfos de cristales lenticulares de yeso cementados por calcita. Nícoles paralelos. Muduex. **B)** Fotomicrografías de una dedolomía formada por grandes cristales (limitados por líneas discontinuas) con abundantes impurezas que incluyen pseudomorfos calcíticos rómbicos (¿dolomita?; marcados por líneas de puntos) con pocas impurezas y en continuidad óptica. Nícoles paralelos (izq.) y nícoles cruzados (dcha.). Muduex **C)** Fotomicrografía de un cristal de calcita (con extinción uniforme) rodeado por dolomicrita (Do). Tiene impurezas e inclusiones de dolomicrita (círculo). El borde superior es redondeado y muy irregular. Nícoles paralelos. Jadraque.

#### 9.2.7.2. Mosaicos de calcita en yesos

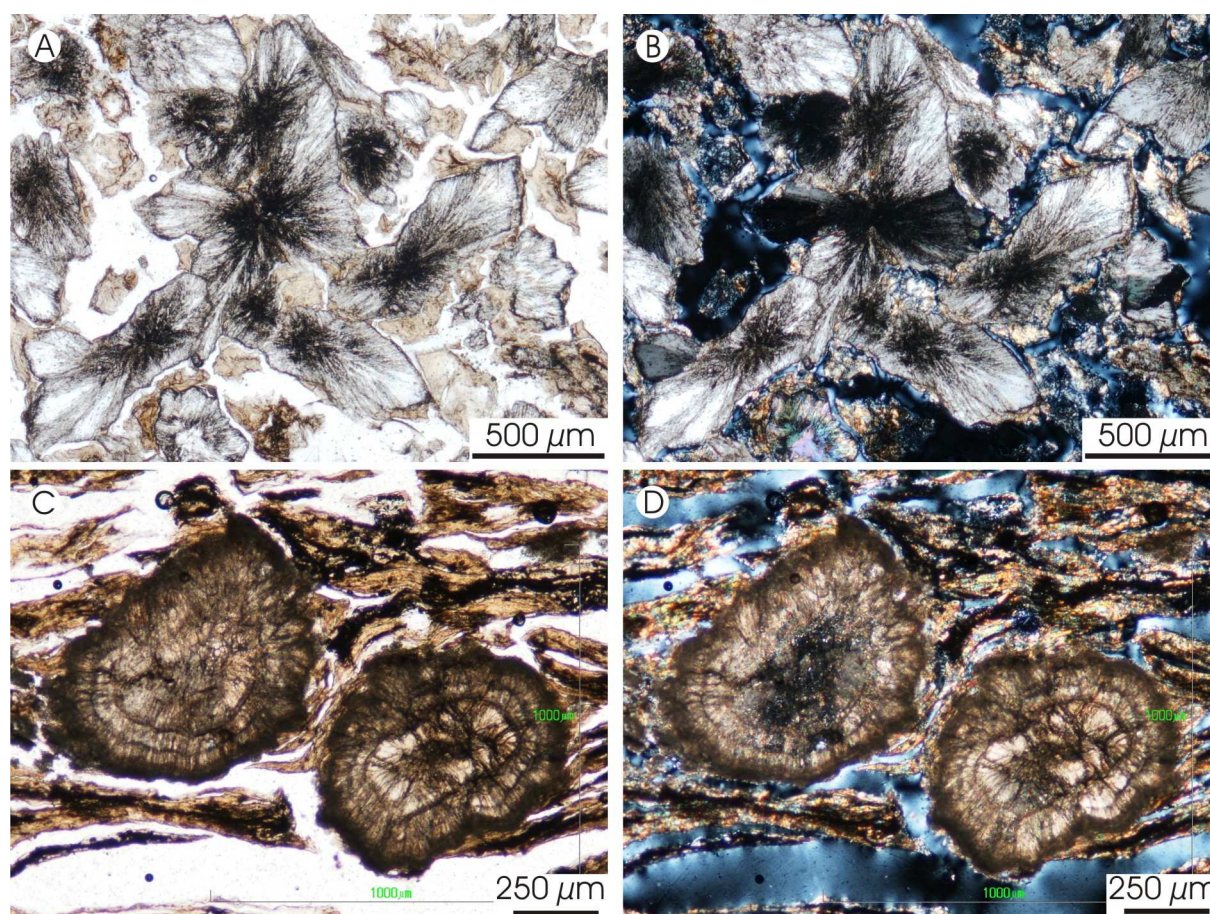
Mosaicos de calcita se han reconocido en los yesos del ambiente palustre evaporítico de la Zona NE. Los mosaicos incluidos en los yesos forman zonas irregulares y discontinuas a escala de afloramiento. Están compuestos de cristales subhedrales, algunos de ellos rómbicos, con tamaños de entre 50 y 400  $\mu\text{m}$ . Los cristales de calcita cortan las lenticulas de yeso y en ocasiones son pseudomorfos lenticulares. Al igual que los yesos, la calcita también incluye pseudomorfos de micropismas de anhidrita.



**Interpretación:** Los mosaicos de calcita en yesos son el resultado del reemplazamiento de yesos lenticulares del ambiente palustre evaporítico. Es probable que la calcitización, a veces pseudomórfica, responda a un proceso de disolución-precipitación originado a partir de aguas freáticas, posiblemente vinculadas a las charcas carbonáticas ligadas a este entorno sedimentario. Por lo que podrían clasificarse como calcretas freáticas.

### 9.2.7.3. Calcitas fibroso-radiadas

Los cristales fibroso-radiados de calcita se incluyen en las lutitas de margen lacustre de la Zona NW, en la parte media y alta de la sección del cruce M50-R3 (Fig. 6.18, tramos 17, 37 y 39). También se han encontrado en la Zona W, incluidos en lutitas esmectíticas subyacentes a carbonatos afectados por procesos kársticos del techo de la Unidad Intermedia (columna de Las Campanillas; ver Fig 9.20).



**Fig. 9.16.** Facies de calcitización. Fotomicrografías de calcitas fibroso-radiadas de la sección del cruce M50-R3. **A)** Calcitas fibroso-radiadas alargadas incluidas en lutitas masivas con abundantes grietas de retracción. Las partes centrales incluyen opacos. Nícoles paralelos. **B)** Ídem. Nícoles cruzados. **C)** Calcitas fibroso-radiadas subesferoidales, con bandas concéntricas que marcan varias fases de crecimiento; se incluyen en lutitas laminadas con abundantes grietas de retracción. Nícoles paralelos. **D)** Ídem. Nícoles cruzados.

Los cristales forman agregados cristalinos subredondeados, ligeramente alargados y en ocasiones muy alargados y con forma subprismática. Tienen tamaños desde menos de 100  $\mu\text{m}$  hasta más de 2 mm de largo. Están formados por una serie de cristales fibrosos definiendo una estructura radial con extinción uniforme u ondulante (Fig. 9.16. A y B). Se pueden reconocer varias fases de crecimiento y tener una parte externa formada por cristalitos de textura micrítica (Fig. 9.16 D y D). Son frecuentes las maclas en forma de cruz de dos cristales

alargados. En detalle, cada cristal se forma de fibras rectas o ligeramente curvadas de 1-4  $\mu\text{m}$  de espesor y agrupadas en fibras más gruesas de 10-20  $\mu\text{m}$ . Suelen tener pequeñas inclusiones y poros con tamaños desde submicrométricos hasta 5  $\mu\text{m}$ .

**Interpretación:** Los agregados de calcita fibroso-radiada son similares a los descritos por Cañaveras *et al.* (1996b), interpretados como producto de la dedolomitización de dolomicritas en relación al karst del techo de la Unidad Intermedia del Mioceno. También son semejantes a los vinculados a procesos de karstificación en otras cuencas (Chafetz y Bulter, 1980; Rossi y Cañaveras, 1999). Sin embargo, en nuestro caso, no se pueden aplicar las génesis interpretadas por estos autores. En nuestro caso consideramos que se formaron por reemplazamiento de las esmectitas magnesianas en las que se incluyen y a partir de aguas intersticiales sobresaturadas en calcita. Las envueltas micríticas exteriores pueden estar marcando un aumento del grado de sobresaturación en la última etapa de crecimiento o procesos de recrystalización en ambiente vadoso, donde las soluciones intersticiales pudieron haber estado más concentradas. En el caso de los cristales de la Zona W, ubicados bajo el karst del techo de la Unidad Intermedia, la química de las aguas podría explicarse por la disolución de los carbonatos suprayacentes, que serían acumuladas en la barrera hídrica que establecen las lutitas, favoreciéndose su reemplazamiento.

## 9.2.8. Dolomitización

### 9.2.8.1. Dolomicritas lacustres

Dolomicritas con textura deposicional se han descrito en las tres zonas estudiadas. En la Zona NE se forman en ambiente palustre carbonático con sepiolita y palustre evaporítico. En la Zona NW se formaron en ambiente de margen lacustre, y en la Zona W en ambiente palustre y lacustre somero. Las características de esta facies han sido descritas con detalle en las asociaciones de facies I, II, IV y V del capítulo 7.

**Interpretación:** Las dolomicritas palustres corresponden a una dolomitización casi sinsedimentaria del barro micrítico inicial (¿protodolomita?). El proceso ocurriría cerca de la interfase agua-sedimento. Pero también puede ser algo posterior y producirse durante la exposición subaérea del sedimento. Este segundo caso es el que consideramos más probable en las dolomicritas estudiadas, tal como proponen Calvo *et al.* (1995a) en dolomicritas de la Cuenca de Madrid. Durante la evolución postsedimentaria la evaporación puede provocar el aumento de la relación Mg/Ca en los fluidos intersticiales del sedimento en ambiente vadoso o freático (Wolfbauer y Surdam, 1974, Alonso-Zarza, 2003a). Así, la formación de las dolomicritas pudo ser similar a la descrita por Hay *et al.* (1986) en depósitos pliocenos, donde primero precipita calcita a partir de aguas salinas (aunque aquí no debieron ser excesivamente salinas dados los bioclastos que incluyen) sobresaturadas en calcita y dolomita y posteriormente se produce el reemplazamiento de la calcita a partir de agua intersticial del sedimento con una composición muy similar a la inicial. Este hecho es relativamente frecuente en sistemas lacustres carbonáticos de zonas áridas y semiáridas (Wells, 1983).

Las variaciones de la relación Mg/Ca pueden estar originadas además por la entrada de  $\text{Mg}^{2+}$  procedente del desarrollo de suelos en las zonas supralitorales (Watts, 1980) a través de las aguas freáticas y en el caso de la Zona NE procedente también de la alteración de carbonatos de las áreas fuente (Arribas, 1986). Más específicamente el reemplazamiento pudo



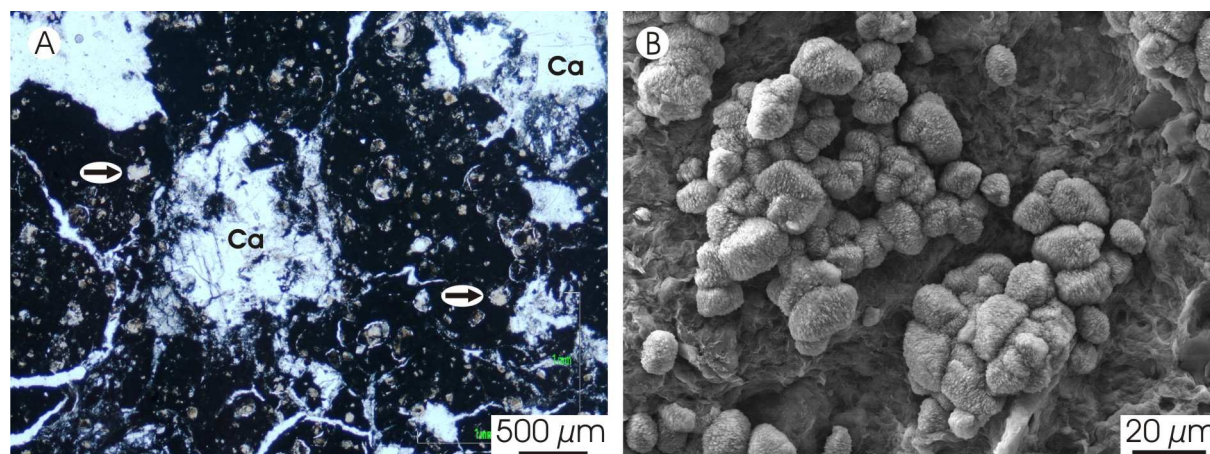
haber ocurrido a partir de barros micríticos de calcita con alto contenido en Mg, como ocurre en sedimentos lacustres recientes estudiados por Yébenes *et al.* (1973).

Por último indicar que los cambios de pH, originados por respiración y fotosíntesis, la oxidación y las fluctuaciones del nivel freático han sido referidos como factores que pudieron condicionar la dolomitización en ambiente de margen lacustre (Arenas *et al.*, 1999).

#### 9.2.8.2. Dolomicritas en dolocretas

Las dolocretas micríticas pertenecen a los carbonatos nodulares y con mallas de raíces descritos en la asociación de facies V. En las secuencias sedimentarias V-2 y V-4 han sido interpretados como dolocretas desarrolladas en las esmectitas de llanura lutítica. Como ya se vio, las dolocretas están formadas por peloides dolomicríticos con grietas de desecación, cementos de calcita, clastos lutíticos y granos detríticos. Un rasgo característico de los cementos de calcita es que los cristales tienen bordes muy irregulares (Fig. 9.17 A).

**Interpretación:** La dolomicrita de las dolocretas pudo formarse por un aumento de la relación Mg/Ca en las aguas intersticiales como consecuencia de una alta evaporación o una disminución de la relación Ca/Mg en las aguas freáticas debido a la formación de calcretas en puntos próximos (Watts, 1980; Níkel, 1985; Botha y Hughes, 1992). La dolomicrita se formaría en condiciones vadosas, donde las aguas pueden alcanzar más fácilmente una alta sobresaturación en dolomita.



**Fig. 9.17. A)** Fotomicrografía de la textura de las dolomicritas en dolocretas con grietas de desecación, pequeños clastos lutíticos de sepiolita (p. ej. flechas) y cristales de calcita con bordes corroídos (Ca). Nícoles paralelos. Valdeinfierno. **B)** Imagen de MEB de cristales redondeados de dolomicrita rómbica. Cruce M50-R3.

#### 9.2.8.3. Cristales redondeados de dolomicrita rómbica

Los cristales redondeados de dolomicrita rómbica se han encontrado en la sección del cruce M50-R3 (Zona NW). Se localizan fundamentalmente formando cementos en las grietas de desecación de las lutitas laminadas de margen lacustre (secuencias sedimentarias III). Los cristales tienen forma rómbica redondeada, no suelen superar las 25  $\mu\text{m}$  y están formados por rombos coalescentes de 1-2  $\mu\text{m}$  de dolomita. (Fig. 9.17 B). En MEB se ha observado que los cristales pueden crecer cementando la microporosidad existente entre las láminas de esmectita y en grietas de retracción.

**Interpretación:** Los cristales redondeados de dolomicrita rómbica son semejantes a los cristales en “diente de sierra” descritos por Botha y Hughes (1992) en sedimentos de *playa-lake* alcalina y salina. Cristales de morfología redondeada y compuestos por rombos coalescentes se han interpretado como precipitados a partir de una solución muy sobresaturada (Arvidson y Mackenzie, 1999; Bustillo y Alonso-Zarza, 2007). También se podría considerar una formación a partir de una fase mineral precursora de la dolomita, como podrían ser protodolomita o carbonatos cálcico-magnésicos hidratados (Bustillo y Alonso-Zarza, 2007).

En los últimos años se ha considerado que la presencia de bacterias puede jugar un papel importante en la formación de dolomita. Por ejemplo, Sanz-Montero *et al.* (2003, 2005) interpretan que algunos cementos de dolomita micrítica se pudieron formar bajo influencia bacteriana. Según estos autores un microambiente creado alrededor de las células microbianas podría haber favorecido la precipitación de la dolomita. Sin embargo, en nuestro caso los cristales no son totalmente esferoidales y no se han observado agujeros internos (típicos de dolomitas de origen orgánico), por lo que el origen inorgánico nos parece más probable.

### 9.2.9. Disolución de calcita

#### 9.2.9.1. Calcitas corroídas

Se ha encontrado calcitas corroídas en algunos niveles de calizas pertenecientes al ambiente palustre carbonático de la Zona NE y en calcretas del ambiente de llanura lutítica de la Zona W. Se trata de cristales con porosidad intracristalina y superficies irregulares angulosas (ver Fig. 7.20 D). Estos procesos se dan en cristales euhedrales, en pseudomorfos de lenticulas de yeso y en cristales alargados.

**Interpretación:** Las calcitas corroídas debido a procesos de disolución son frecuentes en ambiente superficial y se deben a la circulación de aguas con alta presión parcial de CO<sub>2</sub>, frecuentemente de origen meteórico, y en condiciones vadosas. Los cristales alargados con superficie externa irregular han sido interpretados en ambiente palustre como resultado de procesos de recristalización-disolución (Alonso-Zarza *et al.*, 2006).

### 9.2.10. Karstificación y formación de espeleotemas

#### 9.2.10.1. Calizas y dolomías con rasgos exokársticos

En el sector de Esquivias de la Zona W se han identificado dos tipos de rasgos exokársticos en los niveles de carbonatos de la asociación de facies VI.

a) Rasgos exokársticos locales. En algunos afloramientos como los de la Torralba (ver Figs. 6.31 y 7.23) y La Cara Este (Fig. 6.33) los niveles de calizas palustres con canales y techo irregular presentan rasgos de disolución exokárstica rellenos por las facies esmectíticas suprayacentes de ambiente de llanura lutítica (secuencia sedimentaria VI-1). Corresponden a facies del techo de la Unidad Intermedia en la Zona W y son correlacionables con las calizas y dolomías con rasgos kársticos descritas en el punto b) y con las brechas calcáreas descritas en el siguiente apartado. En estos carbonatos se ha reconocido también microkarstificación, formada por pequeños planos de disolución con un patrón ortogonal vertical-horizontal de escala centimétrica (Fig. 9.18).



**Fig 9.18:** Fotografía de campo del microkarst desarrollado en las calizas palustres. Valdeinfierno. Alto cuaderno 21 cm.

b) Rasgos exokársticos regionales. A techo de la sección de Las Campanillas (Fig. 6.27) las calizas micríticas y dolomicritas lacustres someras muestran rasgos kársticos bien desarrollados (secuencia sedimentaria VI-1b) que marcan la discontinuidad del techo de la Unidad Intermedia en esta zona. Las dolomicritas forman un nivel de aproximadamente un metro de espesor de techo muy irregular. Sobre las dolomicritas se sitúa un nivel de calizas micríticas de algo más de medio metro de potencia con base muy irregular cuya base se amolda, a grandes rasgos, al techo de las dolomicritas (Fig 9.19). En el contacto entre ambas litologías se observa macroporosidad que se prolonga hacia abajo hasta la parte media o la base de las dolomicritas y que tiene tendencia a extenderse en horizontal. La porosidad está rellena de lutitas verdes y marrones con laminación horizontal. La composición de las lutitas es principalmente sepiolítica. Son frecuentes los colores rojos de oxidación en las lutitas y los carbonatos. En los dos niveles carbonáticos se incluyen nódulos opalinos decimétricos, aplanados en la horizontal o redondeados.

*Interpretación:* Las calizas palustres con rasgos exokársticos locales rellenos por las lutitas del nivel suprayacente, marcan procesos singenéticos de disolución exokárstica. La microkarstificación marcaría pequeñas fluctuaciones del nivel freático, posiblemente en momentos muy tempranos de la evolución diagenética.

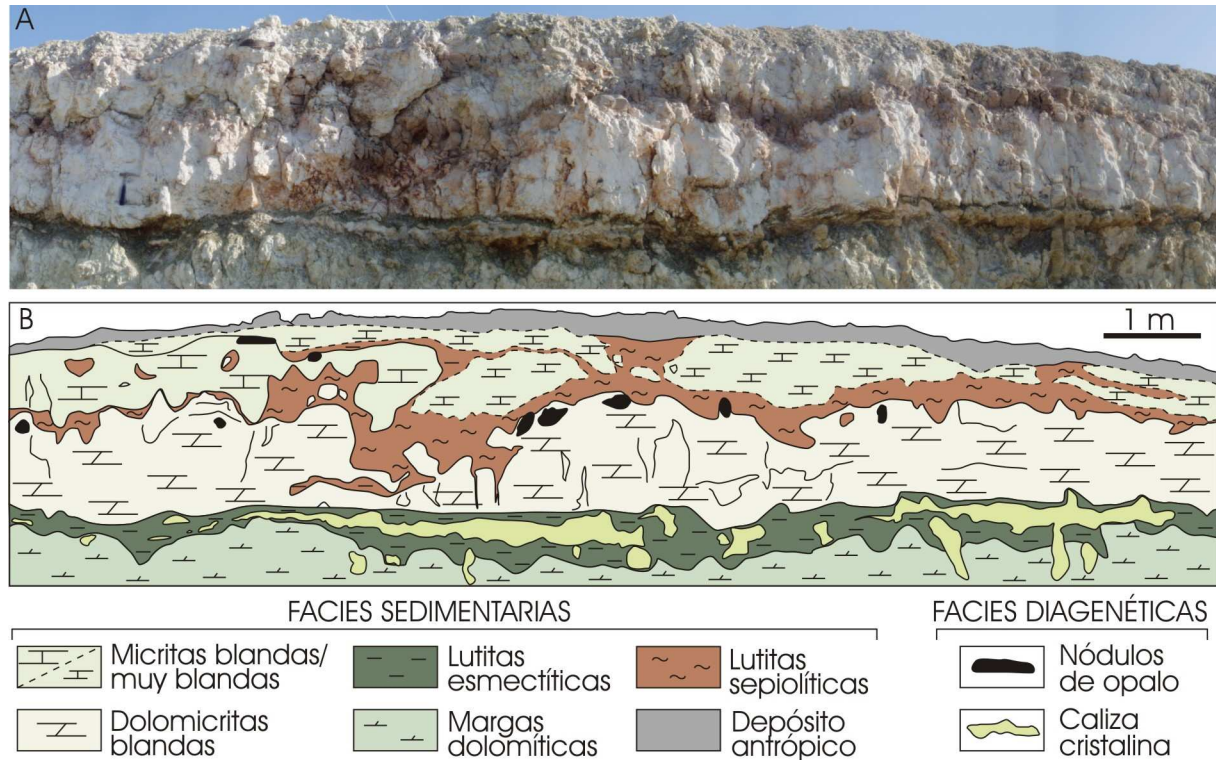
Las micritas y dolomicritas con procesos kársticos de esta zona son representativas del paleokarst del techo de la Unidad Intermedia (Cañaveras *et al.*, 1996a). Este paleokarst frecuentemente está relacionado con una unidad dolomicrítica en su parte basal (Cañaveras, 1994; Cañaveras *et al.*, 1996a y 1996b).

#### 9.2.10.2. Brechas calcáreas

En el ambiente palustre carbonático con exokarst de la Zona W se han reconocido biomicritas brechoides con caráceas y calizas con diatomeas que a techo presentan cavidades de tipo caverna (secuencias sedimentarias VI-1d y VI-2 respectivamente). Este tramo brechoide corresponde al techo de la Unidad Intermedia y se ha observado con mayor claridad en el afloramiento del Cerro de los Batallones (Fig 9.20). Se correlacionan con las calizas y dolomías con rasgos kársticos descritas en el apartado anterior. Por encima de él se encuentran calizas tableadas que forman el techo del relleno de las cavidades. El tramo tiene morfología tabular de algo más de 1 m de potencia y está formado por cantos y bloques de caliza heterométricos clasto-soportados o flotando en la matriz. Entre los fragmentos



brechoides se incluyen lutitas y margas sepiolíticas masivas o laminadas. Se han reconocido depresiones irregulares rellenas carbonatos brechoides y brechas carbonáticas en bolsadas. Localmente se ha reconocido también microkarst, cavidades planares verticales de grosor centimétrico que se ramifican en cavidades horizontales (similares a las descritas en las calizas y dolomías con rasgos kársticos; ver Fig. 9.18).

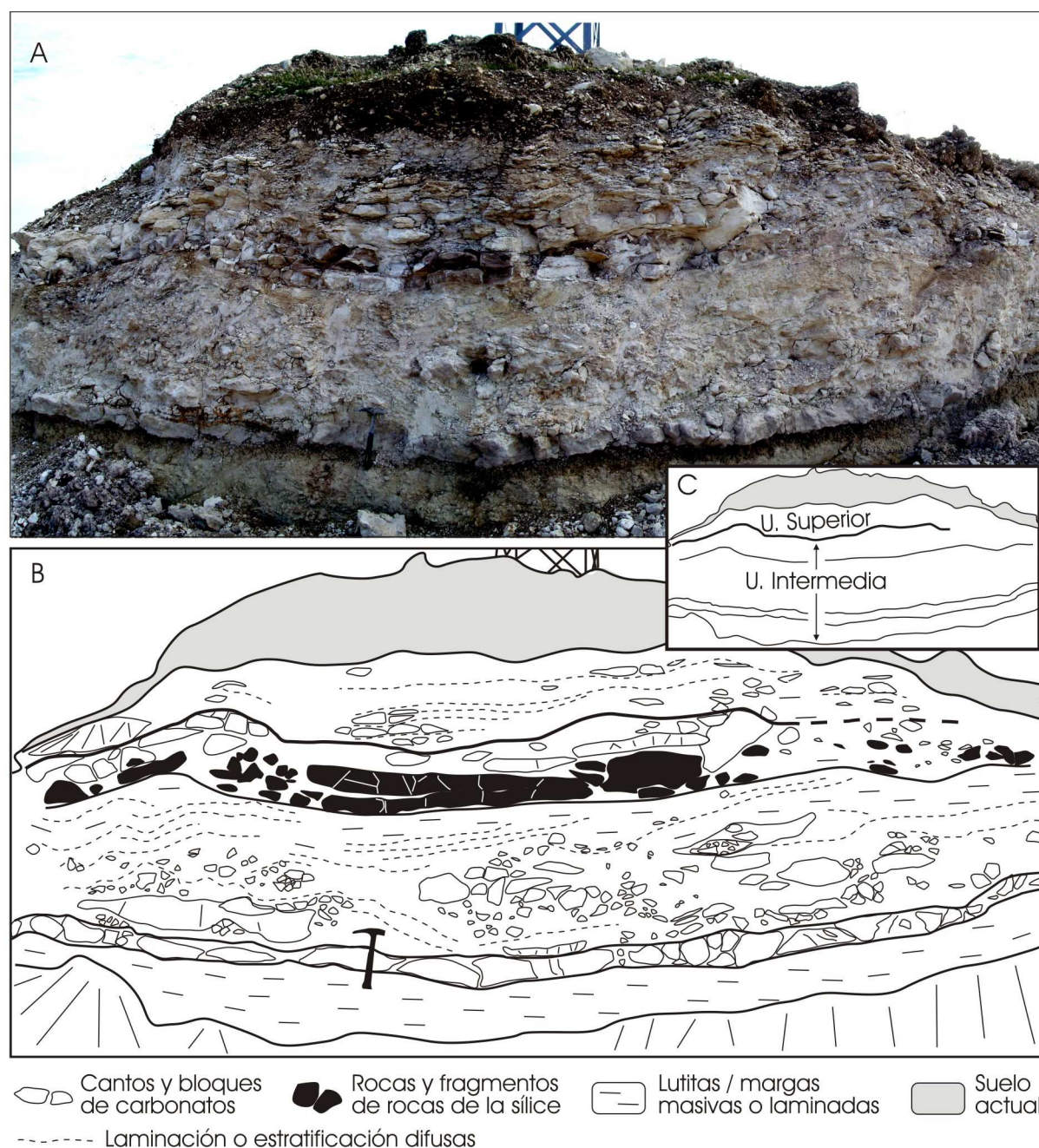


**Fig 9.19.** Fotografía (A) y esquema (B) del tramo de dolomicritas y calizas micríticas lacustres con rasgos kársticos del techo de la Unidad Intermedia en el afloramiento de Las Campanillas (Sector de Batallones en Fig. 6.1 B). Las calizas cristalinas corresponden a cristales fibroso-radiados alargados.

**Interpretación:** Las brechas calcáreas, en función de su posición estratigráfica, estructuras y características petrológicas, se considera que corresponden también al paleokarst desarrollado a techo de la Unidad Intermedia (Cañaveras, 1994; Cañaveras *et al.*, 1996a). Los rasgos anteriores y su localización geográfica corresponden al “perfil paleokárstico II” descrito por Cañaveras *et al.* (2003), caracterizado por un paleorelieve con bajo rango topográfico y un amplio desarrollo de cuerpos brechoides endokársticos con marcada complejidad estructural y textural. El relativamente bajo espesor de tramo kárstico se debe a la escasa potencia de los carbonatos en este punto.

#### 9.2.10.3. Placas de calcita o *floe calcite*

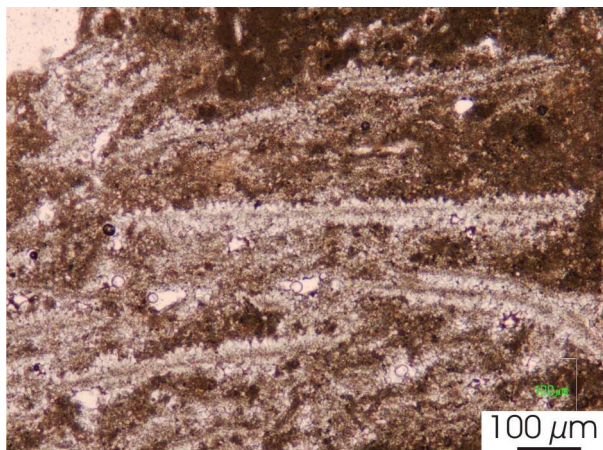
En la parte inferior del tramo de brechas calcáreas se han reconocido placas de “calcita flotante” (*floe calcite*, *rafts* o *flakes*; p. ej. Hill y Fortí, 1986, Pomar *et al.*, 1979). Se trata de placas formadas por cristales prismáticos de calcita, planas, muy finas (10-30  $\mu\text{m}$ ) y de 1-2 mm de largo dispuestas en posición subhorizontal. En ambas caras de las placas se forman cristales de calcita con terminaciones en “diente de perro” (Fig. 9.21). De forma análoga a lo propuesto por Sanz-Montero *et al.* (2003) forman bolsadas dentro de los espeleotemas.



**Fig 9.20.** Fotografía de campo (A) y esquema (B) del tramo brechoide a techo de la Unidad Intermedia. (C) Esquema simplificado donde se marca el techo de dicha unidad.

**Interpretación:** Las placas de calcita o *floe calcite* o calcitas flotantes corresponden a condiciones de formación muy particulares. Se han descrito en ambiente hidrotermal (Folk *et al.*, 1985; Chafetz *et al.*, 1991), kárstico (Jagnow, 1989) y en calizas de agua dulce (Leslie *et al.*, 1992). La interpretación corresponde a láminas de carbonato micrítico que precipitan en la superficie de cuerpos de agua estancada, tranquila y sobresaturada en carbonato. La sobresaturación se produce por procesos de desgasificación y la flotabilidad debido a la tensión superficial del agua. Cuando la superficie del agua se agita las laminas se rompen y caen al fondo, donde se acumulan formando láminas apiladas. Se consideran vinculadas charcas estáticas del ambiente kárstico (Pomar *et al.*, 1979) en nuestro caso desarrollado a techo de la Unidad Intermedia.





**Fig. 9.21.** Fotomicrografía de láminas de “calcita flotante” o flõe calcite incluidas en los niveles de calizas palustres. Nícoles paralelos. Cerro Batallones.

### 9.3. Secuencias diagenéticas en los distintos ambientes sedimentarios

En cada ambiente sedimentario y en relación a su posición paleogeográfica se reconocen una serie de procesos diagenéticos característicos.

#### 9.3.1. Ambiente palustre-lacustre somero

El ambiente palustre o lacustre somero se ha reconocido en las tres zonas de estudio y cada zona presenta una asociación de procesos diagenéticos propia.

En la **Zona NE** se han reconocido ambiente palustre carbonático y ambiente palustre evaporítico:

En el ambiente palustre carbonático los principales procesos diagenéticos encontrados son: 1) **dolomitización** temprana del barro carbonático; 2) **autigénesis de sulfatos** (prismas de celestina y lenticulas de yeso) en momentos de alta evaporación, posiblemente en condiciones subaéreas; 3) **pseudomicrokarstificación**; 4) **dedolomitización** a partir de aguas freáticas carbonáticas y 5) formación de **silcretas freáticas** en distintos puntos de esta zona, debido a: variaciones del nivel freático, mezcla de aguas freáticas con diferente pH o salinidad, contrastes de condiciones oxidantes-reductoras y descomposición de materia orgánica.

La dolomitización, la autigénesis de sulfatos y la pseudomicrokarstificación son procesos sinsedimentarios, mientras que la dedolomitización y la formación de silcretas corresponden a procesos diagenéticos tempranos con influencia de aguas meteóricas.

En el ambiente palustre evaporítico son dos los principales procesos diagenéticos: 1) **calcitización** de los yesos (calcretas freáticas); 2) formación de **silcretas freáticas** por reemplazamiento de los sulfatos y carbonatos por cuarzo, debido a la mezcla de aguas con distinta salinidad.

La calcitización se produjo posiblemente debido a la entrada de aguas freáticas carbonáticas y menos salinas en los sedimentos evaporíticos durante las primeras fases de la evolución diagenética. Posteriormente se formaron silcretas freáticas que dieron lugar a los nódulos métricos de cuarzo con relictos de carbonato. En ambos casos se trata de diagénesis temprana meteórica.

En la **Zona NW** los procesos diagenéticos vinculados al ambiente palustre y lacustre somero son: 1) **dolomitización** temprana del barro carbonático; 2) **autigénesis de sulfatos** (lenticulas de yeso); 3) **pseudomicrokarstificación** y disolución-erosión de niveles dolomicríticos blandos; 4) **dedolomitización**; 5) formación de **silcretas freáticas**.

La dolomitización, autigénesis de sulfatos y pseudomicrokarstificación son procesos sinsedimentarios, mientras que la dedolomitización y la formación de silcretas corresponden a procesos de diagénesis temprana meteórica.

En la **Zona W** el ambiente palustre o lacustre somero puede originar la formación mayoritaria de sepiolita o carbonatos. En el segundo caso habría que destacar la presencia de charcas con diatomitas.

En el ambiente palustre sepiolítico con surgencias freáticas se dan: 1) **calcretas pedogénicas** con controles hidrológicos y geográficos muy locales, como surgencias o canales y 2) formación de **silcretas freáticas** muy superficiales posiblemente debido a concentración de la sílice por evaporación o evapotranspiración vegetal y con influencia de contrastes de pH entre aguas de distinto tipo.

Las calcretas son muy tempranas, estando relacionadas con los procesos edáficos y el nivel freático. Las silcretas freáticas están vinculadas a periodos posteriores, en general secos y con condiciones más evaporíticas, durante la diagénesis temprana meteórica.

En el ambiente palustre y lacustre somero carbonático se dan: 1) **dolomitización** del barro micrítico, sólo en facies lacustres someras; 2) **autigénesis de sulfatos** (lenticulas de yeso); 3) **pseudomicrokarstificación**; 4) **exokarstificación** local; 5) formación de **silcretas freáticas**, que según las zonas, da lugar a la formación de nódulos por mezcla de aguas con contrastes de pH o niveles más continuos por concentración evaporítica de las aguas freáticas; 6) **colapsos** debidos a subsidencias locales de origen halocinético y 7) **karstificación**, con formación de espeleotemas: brechas calcáreas y calcitas flotantes (*floe calcites*).

La dolomitización, autigénesis de sulfatos y pseudomicrokarstificación pertenecen al rango de la diagénesis sindeposicional. La exokarstificación local corresponde a la disolución de las calizas a partir de aguas con influencia meteórica. Esta disolución se daría poco tiempo después de la formación de las calizas y antes de la sedimentación del las lutitas suprayacentes (exokarst singenético). Las silcretas son procesos diagenéticos tempranos meteóricos. Los colapsos y la karstificación regional representan una diagénesis meteórica posterior. Esta última corresponde al karst regional del techo de la Unidad Intermedia (Cañaveras, 1994; Cañaveras et al., 1996a y 2003).

En el ambiente lacustre somero de charcas con diatomitas los procesos diagenéticos más significativos son: 1) **disolución de los restos biosilíceos** de las diatomeas y 2) **reprecipitación de la sílice** en niveles más ricos en materia orgánica y con un pH relativamente bajo. En este caso la silicificación corresponde a una diagenética temprana en condiciones freáticas, no se trata de una silcreta puesto que la fuente de la sílice está dentro del propio sedimento.

### 9.3.2. Ambiente de llanura lutítica

El ambiente de llanura lutítica se ha reconocido en las tres zonas de estudio, aunque de forma más significativa en la Zona NW y en la Zona W y en ellas la asociación de procesos edáfico-diagenéticos es distinta.

En la **Zona NW**, en el ambiente de llanura lutítica de margen lacustre se reconocen: 1) **autigénesis de arcillas**, p. ej. formación de paligorskita a partir de esmectitas dioctaédricas; 2) **autigénesis de zeolitas**; 3) **calcitización** de lutitas, con formación de cristales fibroso-radiados; 4) formación de **cristales redondeados de dolomicrita rómbica** a partir de soluciones muy sobresaturadas y 5) formación de **silcretas vadoso-freáticas** de ópalo A en condiciones muy superficiales y **silcretas freáticas** de ópalo CT superficiales, debido a: influencia de procesos edáficos, periodos de intensa concentración por evaporación-evapotranspiración y a contrastes de pH por entrada de aguas freáticas dulces, posiblemente con participación meteórica, en un entorno alcalino.

La autigénesis de arcillas y de zeolitas se consideran diagenéticos tempranos, casi sinsedimentarios, propios de concentración evaporítica alternante con periodos de nivel freático alto, quizá incluso con presencia de una lámina de agua en algunos periodos. La calcitización y los cristales redondeados de dolomicrita rómbica se vinculan a una etapa posterior con entrada de aguas freáticas carbonáticas que sufren concentración evaporítica. Las silcretas se asocian a una diagénesis también temprana aunque algo posterior, indicando periodos más o menos prolongados de baja o nula sedimentación.

En la **Zona W** el ambiente de llanura lutítica-playa lacustre con surgencias muestra: 1) **autigénesis de esmectitas trioctaédricas** (por transformación de dioctaédricas), **sepiolita y paligorskita**; 2) formación de **calcretas-dolocretas** (con cementación de calcita asociada) debido a la influencia edáfica y de niveles freáticos muy superficiales; 3) **disolución parcial de cristales de micrita** en las calcretas, debido a la circulación de aguas menos salinas y/o alcalinas, posiblemente con cierta influencia meteórica; 4) desarrollo de **silcretas freáticas** por evaporación-evapotranspiración o por mezcla de aguas con distintas condiciones físico-químicas (pH y concentración de sílice fundamentalmente) y 5) **calcitización**, con formación de cristales fibroso-radiados por reemplazamiento de lutitas.

En la secuencia diagenética la autigénesis de esmectitas (al igual en que en la Zona NW) se considera una diagénesis temprana, casi sinsedimentaria. La formación de calcretas es un proceso edáfico-diagenético temprano. La disolución de la micrita en las calcretas se vincula a una diagénesis temprana algo posterior. La formación de silcretas se considera un proceso diagenético temprano, ligado a un entorno estable con escasa tasa de sedimentación. La formación de cristales fibroso-radiados de calcita se produciría a partir de las aguas procedentes de la karstificación del techo de la Unidad Intermedia.

### 9.3.3. Ambiente fluvial

Las facies representativas del ambiente fluvial son escasas y se encuentran de forma puntual en algunos afloramientos (columnas de Valdeinfierno y Cerro Taragudo). Este ambiente es exclusivo de la Unidad Superior del Mioceno en la **Zona W** y en él se da: 1) formación de **calcretas edáficas** y 2) formación de **silcretas freáticas**, posiblemente debido a

concentración evaporítica de las aguas alcalinas ricas en sílice a techo de niveles freáticos superficiales.



## 10. CONCLUSIONES

Se han estudiado una serie de ambientes sedimentarios superficiales representativos de Mioceno medio (Aragoniense-Vallesiense) de la Cuenca de Madrid. Se han podido reconocer múltiples factores responsables de las diversas características propias de cada ambiente. El principal de estos factores es la posición paleogeográfica dentro una cuenca endorreica como fue la Cuenca de Madrid durante el Mioceno. La posición paleogeográfica controló a su vez el régimen paleohidrológico, favoreciéndose la presencia de niveles freáticos superficiales en muchos momentos de la evolución de la cuenca. Las características de cada ambiente también vinieron condicionadas de forma significativa por el clima, la tectónica y, con una importancia más localizada (en las zonas NW y W), por las subsidencias sinsedimentarias locales de origen halocinético.

Por otra parte en cada ambiente sedimentario tuvieron lugar una serie de procesos diagenéticos. Para su adecuada interpretación ha sido necesario analizar las características propias del medio sedimentario en el que se desarrollaron y las relaciones espaciales y temporales con otros medios sedimentarios adyacentes.

Los diversos aspectos que acabamos de ver relacionados con la diagénesis han hecho necesario que esta tesis sea un estudio multidisciplinar, fundamentalmente sedimentológico y diagenético, pero también con evaluación de aspectos estructurales y geoquímicos.

La vinculación de estos aspectos con la secuencia litoestratigráfica ha permitido además obtener interesantes conclusiones referentes a la evolución de la Cuenca de Madrid durante su relleno y a la interconexión entre las discontinuidades estratigráficas y los procesos diagenéticos.

### 10.1. Litoestratigrafía

En la **Zona NE** se han definido facies sedimentarias y diagenéticas pertenecientes a las unidades detrítica I y mixta I (primera secuencia de la Unidad Intermedia), a la unidad mixta II y a la unidad carbonática superior (segunda secuencia de la Unidad Intermedia). En la **Zona NW** las secciones representan la primera secuencia de la Unidad intermedia, habiéndose reconocido también el techo de la Unidad Inferior. En la **Zona W** se ha reconocido toda la Unidad Intermedia y las secciones se centran en el techo de esta Unidad. En esta zona también se ha identificado la Unidad Superior del Mioceno.

Se ha obtenido un registro litoestratigráfico representativo de la Unidad Intermedia en distintas zonas de la Cuenca y que corresponden a contextos paleogeográficos y sedimentológicos diferentes. En algunos puntos también están presentes las unidades Inferior y Superior del Mioceno, lo que ha ayudado a delimitar la Unidad Intermedia y a definir mejor los cambios sedimentológicos y diagenéticos vinculados con las discontinuidades mayores de la Cuenca de Madrid.

### 10.2. Sedimentología, subsidencias sinsedimentarias y paleogeografía

El estudio sedimentológico detallado de las secciones realizadas ha permitido identificar una serie de ambientes sedimentarios restringidos y locales que hasta ahora habían

sido poco definidos en el Mioceno de la Cuenca de Madrid. En general, la sedimentación de estos ambientes está vinculada a entornos palustres o lacustres someros, principalmente con sedimentación de carbonatos, lutitas y más esporádicamente yesos. Durante estos periodos las condiciones climáticas fueron en general áridas o semiáridas.

En las zonas relativamente más centrales de la cuenca (NW y W) se han caracterizado, además de los ambientes sedimentarios, estructuras de deformación en ocasiones indicativas de subsidencias locales sinsedimentarias posiblemente de origen halocinético.

En la **Zona NE** la mayoría de las facies encontradas son representativas de ambiente palustre carbonático con o sin sepiolita, pero localmente también aparecen facies yesíferas de ambiente palustre evaporítico.

En el ambiente palustre carbonático de esta Zona NE se han definido periodos de entrada de lutitas detríticas sobre las que se formaron suelos poco maduros. Las lutitas dan paso a zonas o periodos en los que se instalaron cuerpos de agua dulce carbonática con menor o mayor concentración de magnesio y que originaron micritas y dolomicritas. Los estudios de facies y sus biotas han permitido definir que en estos cuerpos de agua se dieron periodos bien contrastados con momentos húmedos en los que se sedimentaron los carbonatos y periodos secos con exposición subaérea y desarrollo vegetal. Estas alternancias favorecieron la formación de pseudomicrokarst. En las charcas con sedimentación de micritas pueden desarrollarse gran cantidad de organismos. Los periodos de mayor evaporación se establecieron en relación a la formación de lenticulas de yeso intrasedimentarias en algunas zonas. En algunos puntos del sistema palustre en esta Zona NE se formaron niveles de yeso debido a altas tasas de evaporación. Muchos de ellos afectados por una intensa bioturbación.

En varios puntos de la Zona NE (p. ej. Jadraque) la llanura lutítica dio paso a un ambiente palustre carbonático con abundante magnesio y precipitación de sepiolita. En esas charcas es frecuente la acumulación de ciertas cantidades de materia orgánica. Las variaciones del nivel freático ocasionaron los procesos de marmorización y también permitieron el desarrollo de paleosuelos y calcretas en los periodos más secos.

Los estudios isotópicos de los carbonatos palustres indican formación de las calizas a partir de aguas diluidas, mientras que las dolomías se formaron con clara influencia vegetal y a partir de aguas más evaporadas que en las dolomías palustres de otras zonas de la cuenca. Estos carbonatos palustres muestran además mayor variabilidad en las condiciones ambientales que los de otras zonas de la cuenca

En la **Zona NW** se ha establecido el desarrollo de un ambiente lacustre alcalino somero con variaciones en el nivel del lago. Hacia los márgenes de la cuenca este lago somero da paso a una llanura lutítica alcalina con paleosuelos y formación de nódulos carbonáticos edáficos. En las zonas distales de abanicos aluviales se desarrollaron vertisuelos que dieron lugar a la formación de lutitas en agregados y se instalaron charcas carbonáticas en las que los sedimentos sufrieron procesos de pseudomicrokarstificación muy avanzados. Según datos isotópicos la formación de dolomías palustres se produjo a partir de aguas con grados de evaporación variables y con una influencia orgánica apreciable.

En la Zona NW, el estudio de las variaciones de facies y la morfología de los cuerpos sedimentarios han permitido deducir que localmente se produjeron subsidencias sinsedimentarias originadas por procesos de halocinesis, condicionando la instalación de cuerpos de agua y favoreciendo mayores tasas de sedimentación. En estas zonas se formaron carbonatos palustres y hubo acumulación detrítica de agregados edáficos de lutitas transportados como carga de fondo en cursos de agua efímeros. En algunos cuerpos de agua relativamente aislados de aportes detríticos y posiblemente vinculados a estas zonas de mayor subsidencia se formaron turberas debido a la acumulación de cantidades significativas de materia orgánica.

En la **Zona W**, el estudio integral y detallado de facies y de su compleja distribución ha permitido delimitar una serie de ambientes sedimentarios. En un contexto general de margen lacustre se ha reconocido un ambiente de llanura lutítica alcalina con esmectitas que localmente (sección de Cerro Batallones) es sustituido por un sistema palustre con precipitación de sepiolita y en lateral pasa a un ambiente palustre con formación de dolomicritas con sepiolita.

La llanura lutítica en algunas áreas estaba surcada por canales que transportan lutitas en agregados edáficos y en estas zonas se desarrollaron calcretas y dolocretas laminares-freáticas poco potentes. En zonas de la llanura lutítica más al sur, así como en el ambiente palustre con precipitación de sepiolita, se formaron paleosuelos y calcretas pedogénicas con estructura nodular-columnar. Estas calcretas en la llanura lutítica se asocian a calcretas con mallas de raíces, mientras que en el ambiente palustre sepiolítico se forman en interferencia con calcretas freáticas nodulares más compactas.

Por otra parte se han reconocido surgencias de agua freática tanto en el ambiente palustre con precipitación de sepiolita como en la llanura lutítica. En el primer ambiente las surgencias inhiben o disminuyen la formación de calcretas (lo que también ocurre debajo de los canales en la llanura lutítica). En la llanura lutítica por el contrario las surgencias freáticas forman montículos brechoides (*seepage mounds*) por precipitación de carbonato y asociados al techo de las calcretas. Localmente se han reconocido montículos de calizas palustres estratificadas formadas en los microbajos de vertisuelos (*gilgais*) esmectíticos y que posteriormente dieron lugar a estructuras en *tepee* debido al ascenso de agua en surgencias freáticas.

Los datos isotópicos muestran que las calcretas de llanura lutítica y las calizas palustres se formaron a partir de aguas relativamente ligeras. Estos carbonatos registran un cambio hacia condiciones ambientales ligeramente más cálidas y secas, con cierta estabilización de la llanura lutítica y con influencia de las surgencias freáticas. Se aprecia un claro aporte de carbono procedente de materia orgánica y de CO<sub>2</sub> edáfico (principalmente con plantas de tipo C<sub>3</sub>). Las dolocretas reflejan tasas de evaporación variables, aunque quizá también con variaciones en la cantidad y el tipo de vegetación.

Los ambientes anteriores dieron paso a la instalación de un sistema palustre carbonático de agua dulce en toda la Zona W. En este contexto palustre se formaron nuevas llanuras lutíticas alcalinas con sedimentación de finos niveles de arenas (*sheets*) por flujos de arroyada. A techo de los niveles carbonáticos se dieron procesos exokársticos locales poco

desarrollados y en los carbonatos palustres-lacustres someros que forman del techo de la Unidad Intermedia se desarrollaron las cavidades y proceso kársticos que definen el techo de esta Unidad.

En relación a la discontinuidad del techo de la Unidad Intermedia se han reconocido también procesos de subsidencia de origen halocinético que dieron lugar a colapsos y hundimientos más o menos locales. En la zona del Cerro de los Batallones se produjeron colapsos puntuales que dieron lugar a yacimientos de macrovertebrados. En esta zona habría niveles duros subsuperficiales de silcretas y posiblemente el área estuviera relativamente elevada, lo que posibilitó la formación de los colapsos. En la zona de Malcovadeso y en una banda NNE-SSW que pasa por el afloramiento de Valdeinfierno y que posiblemente corresponde al sinclinal de Los Gózquez, se produjo una subsidencia más generalizada. Esta subsidencia favoreció la instalación de lagos someros con calizas diatomíticas en la zona de Malcovadeso y de facies fluviales identificadas de forma puntual en los afloramientos de Valdeinfierno y de Cerro Taragudo. Tanto el relleno de los colapsos puntuales del Cerro de los Batallones, datados por restos fósiles, como los niveles lacustres de calizas diatomíticas de Malcovadeso y las facies fluviales que rellenan parcialmente el sinclinal de Los Gózquez forman parte de la Unidad Superior del Mioceno en la Zona W. Esta correspondencia entre los niveles lacustres diatomíticos y los rellenos de las cavidades se ve apoyada también por los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  similares encontrados en el estudio geoquímico. Sin embargo el  $\delta^{13}\text{C}$  de los carbonatos que rellenan las cavidades marca una influencia de carbono de origen orgánico mayor que en las calizas diatomíticas, posiblemente indicando mayor actividad vegetal.

### **10.2.1. Comparación de las tres zonas de estudio**

La Zona NE es sin duda la más diferente de las tres zonas estudiadas. Sus principales diferencias respecto a las otras zonas son: una amplia presencia de carbonatos palustres, que implican frecuentes fluctuaciones del nivel freático; llanuras lutíticas compuestas fundamentalmente por esmectitas de origen detrítico y la presencia del ambiente palustre evaporítico con yesos en zonas de la llanura lutítica desconectadas de los aportes de agua. Esta zona de la cuenca fue en general más húmeda que las otras dos.

En las zonas NW y W los ambientes carbonáticos palustres y lacustres someros fueron más escasos que en la Zona NE. El ambiente sedimentario más característico fueron las llanuras lutíticas esmectíticas, asociadas a las partes más distales de abanicos aluviales en su paso a un entorno lacustre somero. En estas llanuras lutíticas fueron importantes el desarrollo de calcretas y vertisuelos, estos últimos originaron agregados edáficos lutíticos y *gilgais*. Otra característica son las subsidencias locales sinsedimentarias. De forma particular, en la Zona W se han identificado surgencias de aguas freáticas y una mayor presencia de paleosuelos carbonáticos que en la Zona NW. Otro rasgo propio de la Zona W es la presencia de facies del ambiente fluvial, los niveles lacustres con diatomeas y los rellenos de cavidades de colapso.

### **10.3. Diagénesis en los distintos ambientes sedimentarios**

Los procesos diagenéticos estudiados están directamente relacionados con el contexto sedimentario. En particular se vinculan fundamentalmente a ambiente palustre-lacustre somero (carbonático, yesífero o sepiolítico), de llanura lutítica y fluvial. Los dos primeros

pertenecientes íntegramente a la Unidad Intermedia del Mioceno, el tercero corresponde a la Unidad Superior.

En el ambiente palustre-lacustre somero carbonático los principales procesos diagenéticos son: dolomitización temprana de barro carbonático, autigénesis de sulfatos (mayormente lenticulas de yeso), pseudomicrokarstificación, dedolomitización (a partir de aguas relativamente diluidas y con una influencia orgánica variable, según resultados isotópicos), formación de silcretas freáticas y localmente karstificación. Puntualmente, en los sedimentos lacustres someros con diatomitas del sector de Esquivias, los procesos más significativos son la disolución de los restos biosilíceos de las diatomeas y la reprecipitación de la sílice (única silicificación estudiada que no se ha interpretado como silcreta). En el ambiente palustre evaporítico con yesos los procesos diagenéticos son la calcitización de yesos y formación de silcretas freáticas. En el ambiente palustres sepiolítico son predominantes la formación de calcretas freático-pedogénicas y la formación de silcretas freáticas.

En el ambiente de llanura lutítica los principales procesos diagenéticos son: autigénesis de arcillas (como la formación de paligorskita y esmectitas trioctaédricas a partir de esmectitas dioctaédricas), carbonatación de lutitas por formación de calcretas-dolocretas, formación de silcretas freáticas (localmente en la Zona NW formación de silcretas vadoso-freáticas de ópalo A) y formación de cristales fibroso-radiados de calcita por reemplazamiento de lutitas.

En el ambiente fluvial, escasamente representado y perteneciente a la Unidad Superior, sólo se ha reconocido la formación de calcretas pedogénicas y silcretas freáticas.

### **10.3.1. Comparación diagenética de las tres zonas de estudio**

En la Zona NE los procesos diagenéticos más importantes son la dedolomitización de dolomicritas y las silicificaciones. La dedolomitización resalta la importancia de la circulación de aguas freática con influencia meteórica. En este contexto se dan las condiciones más o menos evaporíticas que favorecen la dolomitización temprana y formación de lenticulas de yeso. Las bajas o nulas tasas de sedimentación y las variaciones del nivel freático favorecen la formación de silcretas freáticas opalinas y su posterior envejecimiento en condiciones vadasas.

En las zonas NW y W el único proceso diagenético predominante es la génesis de silcretas, que corresponden a mecanismos de formación variados. En las llanuras lutíticas también son importantes las transformaciones de filosilicatos, que originan esmectitas autigénicas. Estas transformaciones suelen estar asociadas al desarrollo de suelos. La calcitización de arcillas durante la formación de calcretas es frecuente en la Zona W.

## **10.4. Las silcretas**

### **10.4.1. Origen de la sílice**

En la zona NE se considera que la dedolomitización y reemplazamiento diagenéticos de facies carbonáticas con arcillas (p. ej. calcitización de dolomicritas sepiolíticas) puede provocar la carbonatación de las arcillas y constituir una eficaz fuente de sílice. De forma

minoritaria no se puede descartar que las transformaciones de filosilicatos contribuyan también a la presencia de sílice en las aguas intersticiales.

En las zonas NW y W consideramos que las transformaciones de arcillas di a trioctaédricas en la llanura lutítica son una importante fuentes de sílice, aunque otras fuentes de sílice también han sido reconocidas. En la Zona W las abundantes calcretas y dolocretas formadas en facies lutíticas pensamos que son la principal causa de la presencia de aguas freáticas con elevadas concentraciones de sílice. Los niveles lacustres con diatomitas del sector de Esquivias se han interpretado como la fuente de la sílice en la silicificación de estos depósitos. Además, la migración lateral de estos fluidos ricos en sílice derivados de las diatomitas pudo ser responsable del desarrollo de silcretas en facies adyacentes del contexto fluvial.

En la Zona NW son habituales los fitolitos, que constituyen una clara fuente de sílice. La formación de costras carbonáticas en facies lutíticas también pudo ser aquí una importante fuente de sílice, ya que, aunque no se han descrito costras carbonáticas, es un contexto sedimentario similar a la Zona W y se han descrito paleosuelos carbonáticos en áreas próximas.

#### **10.4.2. Formación**

Las silcretas se formaron por silicificación de carbonatos, lutitas y yesos. Siendo los procesos de cementación escasos. En casi todas las silcretas existen fases de la sílice opalinas o indicios de fases opalinas previas, por lo que las soluciones que produjeron el reemplazamiento de la roca caja fueron en general relativamente ricas en sílice (más de 80 ppm). Las silcretas estudiadas se formaron en condiciones predominantemente freáticas, a excepción de las silcretas vadoso-freáticas de ópalo A de la sección del cruce M50-R3. La formación de silcretas es, en general, un proceso diagenético temprano controlado por las condiciones de los ambientes sedimentarios subsuperficiales.

Los resultados isotópicos de muestras de cuarzo indican que las silcretas incluidas en yesos de ambiente palustre evaporítico se formaron a partir de aguas relativamente más evaporadas que las incluidas en carbonatos palustres. La composición de las aguas de formación (y las relacionadas con el envejecimiento) de las silcretas de llanura lutítica y ambiente palustre carbonático es variable, dependiendo de condicionantes locales. Los principales mecanismos de formación son la mezcla de aguas con distinta química (pH o salinidad) y el aumento de concentración de la sílice en las aguas freáticas por evaporación o evapotranspiración, aunque en algunos casos también pudieron influir los procesos edáficos, la presencia de materia orgánica o los contrastes entre condiciones oxidantes y reductoras.

Considerando la posición estratigráfica y los mecanismos de formación podemos decir que la génesis de las silcretas aquí estudiadas está claramente vinculada al desarrollo de discontinuidades sedimentarias de distinto rango.

En la Zona NE se reconocen silcretas a techo de: secuencias sedimentarias menores, unidades sedimentarias menores (unidad detrítica I), la primera secuencia de la Unidad Intermedia y la Unidad Intermedia. En la Zona NW se incluyen a techo de secuencias sedimentarias menores y de la primera secuencia de la Unidad Intermedia. En la Zona W se



relacionan a secuencias sedimentarias menores, al techo de la Unidad Intermedia y a facies de (¿techo?) de la Unidad Superior.

Sin embargo es importante tener presente que la formación de las silcretas frecuentemente no se produce en o inmediatamente debajo de la paleosuperficie topográfica. Las silcretas pueden formarse a varios metros (o incluso decenas de metros) debajo de superficie topográfica y estar influidas por los procesos superficiales. En algunos casos la profundidad de formación se ha podido concretar. En este sentido la interpretación de la silcreta-calcreta del techo de la Unidad Intermedia en la Zona W implica una formación a una profundidad de < 1 a 5 m bajo la superficie de exposición.

En general puede decirse que las silcretas con mayor volumen y mayor grado de reemplazamiento de la roca caja corresponden con discontinuidades sedimentarias de orden mayor. Mientras que las silicificaciones de menor volumen y con reemplazamiento parcial se vinculan a secuencias sedimentarias menores o a discontinuidades de pequeño orden.

Por otro lado, la presencia de silcretas de ópalo A de la Zona NW sólo se ha reconocido en los márgenes de las charcas formadas por subsidencias sinsedimentarias y su formación estuvo marcada por una clara influencia edáfica en condiciones muy superficiales. En las zonas ligeramente más deprimidas debido a subsidencias sinsedimentarias de origen halocínético (como en el Cerro Taragudo, Zona W) la presencia de agua sería más frecuente que en otros puntos y los procesos de evaporación-evapotranspiración y mezcla de aguas freáticas, que son determinantes en la formación de silcretas, serían también más intensos y habituales.

### 10.4.3. Envejecimiento

Los procesos de envejecimiento estudiados en el Mioceno de la Cuenca de Madrid suponen la transformación de ópalo a cuarzo. La mayor parte de las silcretas estudiadas siguen las pautas generalmente establecidas en los procesos de envejecimiento, ya que la roca caja juega un papel decisivo en el grado de transformación. De esta forma se ha constatado que las rocas opalinas originadas por silicificación de calizas o yesos presentan un proceso de envejecimiento más acentuado que las incluidas en lutitas. Sin embargo, los estudios sedimentológicos y paleogeográficos han permitido definir otros factores que influyen en el envejecimiento, como son la posición de la silcreta en relación al paleorelieve al que se asocia, las variaciones del nivel freático y las subsidencias.

En las silcretas incluidas en carbonatos palustres es donde el envejecimiento se desarrolla con más intensidad. La Zona NE presenta una mayor profusión de estos carbonatos y por ello el envejecimiento es más frecuente e intenso en esta zona. Este hecho puede verse favorecido también por las frecuentes variaciones del nivel freático y la común presencia de discontinuidades de distinto rango reconocidas en esta zona.

Los procesos de envejecimiento aparecen también controlados por la presencia de discontinuidades, siendo más frecuentes e intensos a techo de secuencias sedimentarias menores, separadas por pequeñas discontinuidades locales, o a techo de las Unidades Miocenas, separadas por discontinuidades de orden mayor.

En la zona NW se ha reconocido la posible influencia de los procesos locales de subsidencia sinsedimentaria en el envejecimiento. En las silcretas incluidas en lutitas de Casa Montero se ha identificado un gran desarrollo de los procesos de envejecimiento, lo cual es poco común ya que la silicificación de lutitas no suele dar lugar a procesos de envejecimiento significativos. En este caso se considera que el envejecimiento podría estar favorecido por unas condiciones vadosas prolongadas, debido a una elevación relativa de la posición de la silcreta como consecuencia de los pliegues originados por las subsidencias locales. Como consecuencia del envejecimiento se formaron silcretas con gran proporción de cuarzo criptomicrocristalino y esto propició su gran uso para la fabricación de utensilios líticos, justificándose de esta forma la localización de la importante mina neolítica de sílex de Casa Montero.

Por otro lado, la presencia de ópalo A sin envejecimiento en facies lutíticas del Mioceno (sección M50-R3) es anómalo. Las subsidencias locales podrían haber favorecido su preservación, debido a una mayor presencia de agua, ya que las zonas más deprimidas tendrían más aportes a favor de niveles relativamente permeables. La alta capacidad de sorción de agua y la baja o muy baja permeabilidad de las lutitas habría favorecido también la retención de agua, ayudando a inhibir el envejecimiento.

Los dos casos que acabamos de ver muestran que las subsidencias sinsedimentarias originaron variaciones en la posición de un mismo estrato respecto al nivel freático, dando lugar a grados de envejecimiento variables en las silcretas.

#### **10.4.4. Consideraciones finales**

Las silcretas han sido ampliamente documentadas en el Mioceno la Cuenca de Madrid, sin embargo, hasta ahora no existía un registro general y preciso de su posición estratigráfica, paleoambiental y paleogeográfica.

Los estudios sedimentológicos y paleoambientales han permitido establecer que las silcretas de la Unidad Intermedia del Mioceno son silcretas de ambiente lacustre/palustre. Estas silcretas son frecuentes en medios áridos o semiáridos de cuencas endorreicas y generalmente se forman en o adyacentes a lagos, charcas, playas o llanuras lutíticas. Este trabajo pone de manifiesto que en muchas partes de la Unidad Intermedia se dieron las circunstancias necesarias para la formación de este tipo de silcretas. Es también muy significativo que los procesos de subsidencias locales sinsedimentarias de origen halocinético (de las zonas NW y W) generaron pequeñas depresiones y controlaron parcialmente la formación de silcretas en las llanuras lutíticas ubicadas sobre las facies evaporíticas de la Unidad Inferior.

En el Mioceno de la Cuenca de Madrid no se han realizado con anterioridad estudios de isótopos estables de oxígeno en rocas de la sílice. Los estudios que se han llevado a cabo han permitido definir de forma más precisa los variados grados de evaporación de las aguas que dieron lugar a la formación de silcretas. Los estudios de isótopos estables en sílex continentales pueden reflejar variaciones climáticas de temperatura. Su utilización con fines paleoclimáticos ha de hacerse con cuidado ya que entran en juego numerosas variables, siendo de gran ayuda para ello la datación precisa de los sílex.

Las dataciones de ópalos mediante análisis de SHRIMP realizadas en este trabajo podrían indicar una formación tardía de ciertas silicificaciones. Al ser este un resultado que contrasta con los resultados diagenéticos, bioestratigráficos y magnetoestratigráficos se considera más probable que se trate de un resultado que es consecuencia de la heterogeneidad propia de las muestras analizadas. Estas muestras están formadas por reemplazamiento de arcillas) y presentan intercrecimiento de fases minerales opalinas (por envejecimiento y recristalización) por lo que pueden ser ópalos poco apropiados para realizar dataciones mediante SHRIMP. Aunque la datación absoluta de silcretas continúa siendo un problema, los estudios realizados en este trabajo suponen un avance metodológico y dan una idea del posible potencial de los análisis de SHRIMP para la datación de las silcretas con uranio en el futuro.



## 10. CONCLUSIONS (*English version*)

Several sedimentary, near-surface environments including silica rocks, have been studied in the Middle Miocene (Aragonian-Vallesian period) of the Madrid Basin. Different factors controlling the intrinsic, varied characteristics of each environment were identified, the palaeogeographical location inside the Miocene, endorheic Madrid Basin being the most important factor. The palaeogeographical location, in turn, will control other aspects like the palaeohydrological pattern, favouring the presence of surficial water tables during many periods in the basin evolution. The characteristics of each environment were also significantly conditioned by tectonic, climate and, in a more restricted way (NW and W zones), by local, halokinetic, synsedimentary subsidence.

Furthermore, several diagenetic processes took place in each sedimentary environment. It has been necessary to analyze the characteristics of the sedimentary environment in which they were developed, together with the temporal and spatial relationships with other adjacent sedimentary environments, to propose a suitable interpretation of the diagenetic processes.

These aspects that we have just mentioned, linked to diagenesis, have focused this work on a multidisciplinary study, which is mainly sedimentological and diagenetic, but structural and geochemical features, were also evaluated.

The integration of all these aspects in the lithostratigraphic sequence provided interesting conclusions concerning: the evolution of the Madrid Basin during the infilling process, and the interactions between stratigraphic unconformities and diagenetic processes.

### 10.1. Lithostratigraphy

In the **NE Zone**, sedimentary and diagenetic facies have been defined, which belong to the detrital unit I and mixed unit I (first sequence of the Intermediate Unit), and to the mixed unit II and upper carbonate unit (second sequence of the Intermediate Unit). In the **NW Zone**, the sections represent the first sequence of the Intermediate Unit, having also been recognized at the top of the Lower Unit. In the **W Zone**, whole Intermediate Unit has been identified, the sections being mainly located at the top of the Unit. In this zone the Upper Unit of the Miocene has also been recognized.

The lithostratigraphic record is representative of the Intermediate Unit in the aforementioned zones of the basin, and it corresponds to different palaeogeographical and sedimentological frameworks. The Lower and Upper units of the Miocene have also been found locally, which helped to demarcate the Intermediate Unit and to better define the sedimentological, and diagenetic changes linked to major unconformities of the Madrid Basin.

### 10.2. Sedimentology, synsedimentary subsidences and palaeogeography

The detailed sedimentological study of recorded sections, have made it possible to identify several sedimentary settings with silica rocks in the Miocene facies of the Madrid Basin. Sedimentation of carbonates, mudstones, and locally gypsum is mainly linked to

palustrine and shallow lacustrine environments. Climatic conditions were mainly arid or semiarid during these periods.

Deformation structures, sometimes indicating local, synsedimentary subsidence, and probably of a halokinetic origin, have been recognized in the relatively more central (NW and W) zones of the basin.

In the **NE Zone** most of the facies found are indicative of palustrine carbonate environments, with or without sepiolite formation, but gypsum from evaporitic environments has also been found locally.

In the palustrine carbonate environment of this NE Zone, inputs of detrital mudstones (mudflats), with few mature soils, have been defined. Mudflats change to zones or periods, in which fresh water bodies were developed, with the formation of dolomicrites and micrites from waters with more or less magnesium content. The facies and biota studies of the palustrine carbonates established that those water bodies suffered well contrasted dry/wet cycles, with carbonate sedimentation during wet periods, and subaerial exposure and vegetal development during dry periods. These cycles favoured pseudomicrokarst development. In ponds with micrite sedimentation, important amounts of organisms could be developed. Periods of higher evaporation rates in some places were established by the formation of intrasedimentary lenticular gypsum crystals in the carbonates. Gypsum beds were formed at some points of the palustrine system due to the high evaporation rates, many of them being affected by intense bioturbation.

At several points of the NE Zone (e.g. Jadraque), the mudflats changed to palustrine carbonate environments, which were rich in magnesium and had sepiolite precipitation. Some amounts of organic matter accumulated frequently at these ponds. Due to water table variations marmorization occurred, and paleosols and calcretes developed during drier periods.

Isotopic studies of palustrine carbonates show that limestones were formed from diluted waters, while dolostones were formed with a clear vegetal influence, and from more evaporated waters than palustrine dolostones from other parts of the basin. These palustrine carbonates also show a higher variability of the environmental conditions than those from other zones of the basin.

In the **NW Zone** a shallow, alkaline, lacustrine environment with frequent variations in the water level has been established. Towards the basin margin, this shallow lake changed to an alkaline mudflat in which paleosols and edaphic carbonate nodules were developed. In the distal alluvial fan zones, vertisols were developed producing mudstone aggregates. Carbonate ponds were also established in these areas and their sediments suffered very intense pseudomicrokarstification. Isotopic data indicate that palustrine dolostones were formed from waters with a variable evaporation degree, and with a noticeable organic influence.

In the NW Zone, the study of facies variations and the morphology of the sedimentary bodies have made it possible to deduce that synsedimentary subsidence occurred via halokinetic processes. This subsidence favoured higher sedimentation rates, the development



of water bodies with palustrine carbonates formation and detrital accumulation of edaphic mudstone aggregates transported as bed load from temporal water streams. Peat bogs were formed due to the accumulation of significant amounts of organic matter in some water bodies, which were relatively isolated from detrital inputs, and probably linked to higher subsidence rates.

In the **W Zone**, the integral and detailed study of facies and their complex distribution, allow us to define several sedimentary settings in a general context of lake margin. There is an alkaline mudflat with smectites, which locally (Cerro Batallones section) is substituted by a palustrine system with sepiolite precipitation. The palustrine sepiolite changes laterally to palustrine dolomicrites with sepiolite.

The mudflat in some parts is crossed by channels transporting edaphic mudstone aggregates. Around the channels, thin laminar-phreatic calcretes and dolocretes were developed. In southern areas of the mudflat, as well as in the palustrine environment with sepiolite, paleosols and nodular-columnar, pedogenic calcretes were also developed. These calcretes are linked to calcretes with root mats in the mudflat and, in the palustrine environment, they interfere with more compact nodular phreatic calcretes.

In addition, groundwater seepage has been recognized in the mudflats and in the palustrine environment with sepiolite. In the former environment, seepage inhibits or decreases calcrete formation (which also happens below the channels of the mudflat). Conversely, in the mudflat, groundwater seepage formed carbonate seepage-mounds, which were developed at the top of the calcretes. Local mounds of stratified palustrine limestones have been recognized forming in the microlows of smectitic vertisols (gilgais). Afterwards those mounds generated tepee structures due to upward groundwater seepage.

Isotopic data shows that calcretes from mudflat and palustrine limestones formed from relatively light waters. These carbonates record a change towards slightly warmer and drier environmental conditions, with some stabilization of the mudflats, and with the influence of groundwater seepage. A clear input of carbon from organic matter and from edaphic CO<sub>2</sub> (mainly from C<sub>3</sub> type plants) can be observed. Dolocretes show variable evaporation rates, but this may also be explained by changes in the amount and type of vegetation.

These aforementioned environments gave way to the installation of a freshwater, carbonate palustrine system in the whole W Zone. In this palustrine framework, new alkaline mudflats were formed with sand sheets layered down by sporadic flows. At the top of the carbonate beds local exokarstic processes took place with very little development. Cavities and karstic processes developed in the palustrine-lacustrine carbonates that constitute the top of the Intermediate Unit.

Subsidence of a halokinetic origin has also been recognized in relation to the discontinuity at the top of the Intermediate Unit. This subsidence produced collapses and more or less local sinking. In Cerro Batallones local collapses were formed giving rise to macromammal paleontological sites. This area had hard, subsurface silcretes and was probably relatively elevated, making the formation of the collapses possible. A more general subsidence was produced in the Malcovadeso area, and in a NNE-SSW strip of terrain, including the Valdeinfierno outcrop. This more or less linear subsidence possibly corresponds

to the “Synclinal of Los Gózquez”. It favoured the formation of: shallow lakes with diatomitic limestones in the Malcovadeso area, and the fluvial facies locally identified in Valdeinfierno and Cerro Taragudo outcrops. Both the infill of Cerro Batallones collapses (paleontologically dated), the diatomitic lacustrine beds from Malcovadeso, and the fluvial facies from the “Synclinal of Los Gózquez”, are all part of the Upper Unit from the Miocene in this W Zone. The correspondence between the lacustrine diatomitic limestones and the collapse infills, is supported by a similar  $\delta^{18}\text{O}$  obtained from geochemical analyses. Nevertheless, the  $\delta^{13}\text{C}$  of the carbonate infills of the collapses have a higher organic carbon influence than diatomitic limestones, probably indicating a higher vegetal activity in the former.

### **10.2.1. Comparison of the three studied zones**

The NE Zone is clearly the most different of the three studied zones. Its main differences with the others are: a wide presence of palustrine carbonates, which imply frequent water table fluctuations; mudflats mainly formed by detrital smectites; and the presence of gypsum evaporitic environments in areas of the mudflat isolated from water inputs. This zone of the basin is in general more humid than the others.

In the NW and W zones, palustrine and shallow lacustrine carbonate environments are scarcer than in the NE Zone. The most characteristic environments are smectitic mudflats linked to the distal parts of alluvial fans changing to a shallow lacustrine environment. Calcretes and vertisols were important in these mudflats, the latter giving rise to edaphic mudstone aggregates and gilgais. Another characteristic is the local synsedimentary subsidence. Ground water seepage to the surface, and a high presence of carbonate paleosols are particularities of the W Zone. The presence of fluvial facies, shallow lakes with diatomites and the infill of collapse cavities are also other distinctive features of the W Zone.

### **10.3. Diagenesis in the different sedimentary settings**

Diagenetic processes are directly related to the sedimentary context. In particular, they occur in palustrine-shallow lacustrine (with the formation of carbonate, gypsum or sepiolite), mudflat and fluvial settings. The two former settings are entirely included in the Miocene Intermediate Unit, and the latter in the Upper Unit.

The main diagenetic processes in the carbonate palustrine/shallow lacustrine setting are: the early dolomitization of carbonate mud; sulphate authigenesis (mainly gypsum lenses); pseudomicrokarstification; dedolomitization (originating in relatively diluted waters, and with variable organic influence, as the isotopic results show); phreatic silcrete formation; and local karstification. The most significative processes in the local shallow lacustrine sediments with diatomites are: the dissolution of biosiliceous skeletons, and the reprecipitation of the silica (this is the only studied silicification not interpreted as a silcrete). Diagenetic processes in the gypsiferous evaporitic palustrine setting are: gypsum calcitization, and the formation of phreatic silcretes. In the sepiolitic palustrine setting the formation of phreatic-pedogenic calcretes and phreatic silcretes are major processes.

In the mudflat setting the most important diagenetic processes are: clay authigenesis (like palygorskite and trioctahedral smectite formation as a result of dioctahedral smectites transformation); carbonatization due to calcrete/dolocrete formation in mudstones; phreatic

silcrete formation (local opal A vadose-phreatic silcretes were formed in the NW Zone); and mudstone calcitization with the formation of fibrous-radiating crystals.

The fluvial setting is scarcely present and belongs to the Upper Unit. It only shows the formation of pedogenic calcretes and phreatic silcretes.

### **10.3.1. Diagenetic comparison of the three studied zones**

In the NE Zone the most important diagenetic processes are the dedolomitization of dolomicrites and silicifications. Dedolomitization highlights the importance of the circulation of meteorically influenced groundwater. In this environment, the more or less evaporitic conditions that lead to early dolomitization and gypsum lens formation are reached. Small or null sedimentation rates and ground water level variations, favour the formation of opaline phreatic silcretes, and their later ageing in vadose conditions.

In the NW and W zones the major diagenetic process is silcrete formation due to varied genetic mechanisms. Phyllosilicate transformations, giving rise to authigenic smectites, are also important in mudflats. These transformations are usually linked to soil development. Clay carbonatization, due to calcrete/dolocrete formation, is common in the W Zone.

## **10.4. The silcretes**

### **10.4.1. Silica origin**

In the NE Zone, we assume that the diagenetic dedolomitization and replacement of carbonate facies with clays (e.g. sepiolitic dolomicrite calcitization), can cause the carbonatization of these clays, providing an efficient source of silica. It cannot be ruled out that phyllosilicate transformations were a minor silica contribution to interstitial waters.

In the mudflats from the NW and W zones, the transformations from di- to trioctahedral smectites are interpreted as an important silica source, although other origins have also been indentified. The common calcrete and dolocrete formation in mudstone facies from the W Zone are considered to be the main reason for the presence of ground waters with high silica concentration. Lacustrine beds with diatomites in the Esquivias sector have been interpreted as the silica source for the silicification of those deposits. Moreover, the lateral migration of these silica rich fluids could be responsible for silcrete development in adjacent facies from the fluvial setting.

In the NW Zone, phytoliths are common, being a clear silica source. Carbonate crust formation could also be an important silica source in this zone, since this sedimentary setting is similar to that observed in the W Zone. Although carbonate crusts, have not been described in this thesis, they have been defined in surrounding areas.

### **10.4.2. Formation**

Silcrete formation is in general an early diagenetic process controlled by near-surface conditions of sedimentary settings. Silcretes were formed by the silicification of limestones, mudstones and gypsum. Cementation processes were scarce. Nearly all the silcretes include opaline silica phases or signs of previous opaline phases, indicating solutions relatively rich in

silica in general (more than 80 ppm) during the host rock replacement. The studied silcretes were formed mainly in phreatic conditions, except the vadose-phreatic opal A silcretes from the NW Zone.

The isotopic results obtained from quartz samples, show that the silcretes included in gypsum from evaporitic palustrine settings, were formed from more evaporated waters than those from palustrine carbonates. The composition of waters related to the formation (and ageing) of silcretes from mudflat and palustrine carbonate settings is variable, depending on local controls. The main silcrete formation mechanisms are the mixing of waters with different chemistry (pH or salinity), and the increase of silica concentration in ground waters via evaporation or evapotranspiration. Although, in some cases, the edaphic processes, the presence of organic matter, and the contrast of oxidizing and reducing conditions, could also influence silica concentration.

Taking into account the stratigraphic position and genetic mechanisms of these studied silcretes, it may be established that they appear clearly related to the top of sedimentary sequences separated by discontinuities of dissimilar importance.

In the NE Zone, silcretes have been recognized at the top of: minor sedimentary sequences, minor sedimentary units (detrital until I), the first sequence of the Intermediate Unit, and the Intermediate Unit. In the NW Zone, silcretes are included at the top of minor sedimentary sequences, and the first sequence of the Intermediate Unit. In the W Zone, they are related to minor sedimentary sequences, the top of Intermediate Unit, and to facies from the Upper Unit.

Nevertheless, it is important to take into account that silcretes frequently did not form at, or just below the palaeotopographic surface. Silcretes can form at a depth of several metres (or even tens of metres) below the topographic surface, and be influenced by surficial processes. In some circumstances formation depth can be established. The interpretation of a silcrete-calcrete from the top of the Intermediate Unit in the W Zone, implies a formation depth of <1 to 5 m below the palaeotopographic surface.

In general it can be established that silcretes of larger volume and those that have greatly replaced the host rocks, are linked to more important discontinuities. Whereas smaller silcretes, with a low replacement of the host rock, are coupled to minor discontinuities.

In addition, the presence of opal A silcretes has been defined, only at the margins of ponds formed in the NW Zone by synsedimentary subsidence of a halokinetic origin. The formation of these silcretes was clearly marked by edaphic processes in very shallow conditions. In some slightly sunken areas, due to the synsedimentary subsidence of a halokinetic origin (like Cerro Taragudo in the W Zone), the presence of water would be more frequent than at other points. Therefore, in these areas, decisive processes concerning silcrete formation, such as evaporation-evapotranspiration and ground water mixing, would be more frequent and intense.

### **10.4.3. Ageing**

Ageing processes, studied in the Miocene from the Madrid Basin, consist of the transformation from opal to quartz. Most of the ageing processes in the studied silcretes

follow the established patterns in ageing processes, since the host rocks play a decisive role in the degree of transformation. Accordingly, it has been stated that silcretes formed by the silicification of carbonates or gypsum, are more aged than those formed in mudstones. Nevertheless, sedimentological and palaeogeographical studies have allowed us to define additional factors that control the rate of ageing. These factors are: the position of the silcrete in regard to the palaeosurface at which it is linked, the ground water fluctuations, and the subsidences.

Silcretes included in palustrine carbonates show the most intense ageing. The NE Zone includes a greater proportion of these carbonates than the other zones, and consequently, the NE Zone is where ageing is more frequent and intense. The extensive ageing in this NE Zone can also be favoured by the frequent water table fluctuations, and the common presence of discontinuities.

Ageing processes are also controlled by the presence of discontinuities. Ageing is more frequent and intense at the top of minor sedimentary sequences, which are separated by small local discontinuities, or at the top of Miocene Units, these being separated by major discontinuities.

In the NW Zone the possible influence of local synsedimentary subsidence on ageing has been recognized. Silcretes included in mudstones from Casa Montero show great ageing, but this is not common since mudstone silicification does not allow significant ageing. Here, it is considered that ageing could be favoured by permanent vadose conditions, due to a relative elevation of the silcrete position. This relative elevation would be a consequence of folds created by local subsidence. The ageing formed silcretes with important proportions of cripto-microcrystalline quartz, which favoured the great use of these silcretes for the construction of lithic tools. This may justify the location of the important Neolithic chert mine of Casa Montero

Furthermore, the presence of not aged opal A, which has not aged, in Miocene mudstones (M50-R3 section), is anomalous. Local subsidence could have benefited its preservation by a greater presence of water in sunken areas. Water could have been incorporated through more porous beds. The high sorption capability and the low or very low permeability of the mudstones could also have favoured the retention of water, helping to inhibit ageing.

Both the aforementioned cases show that synsedimentary subsidence generated variations in the position of particular beds in respect to the water table, giving rise to variable degrees of ageing in the silcretes.

#### **10.4.4. Final considerations**

Silcretes have been widely documented in the Miocene facies of the Madrid Basin. Nevertheless, a general and precise record of their stratigraphic, palaeoenvironmental, and palaeogeographical location did not exist before the completion of this work.

The sedimentological and palaeogeographical studies carried out here, have allowed us to establish that nearly all the silcretes studied from the Miocene Intermediate Unit are

pan/lacustrine silcretes. These silcretes are broadly present in arid or semiarid settings of endorheic basins, and they are generally formed in/or adjacent to lakes, pans, playas or mudflats. This work shows that in many parts of the Intermediate Unit, the circumstances needed for the development of this particular type of silcrete, were reached. It is also very significant that local syndimentary subsidence due to halokinetic processes (from NW and W zones) generated small depressions and partially controlled silcrete formation in mudflats located above evaporitic facies from the Lower Unit.

Research on oxygen isotopes in quartz specimens of silcretes from the Miocene of the Madrid Basin, has never been carried out before. These studies have allowed us to define more precisely, the varied degrees of evaporation in waters from which silcretes were formed. Isotopic studies of continental cherts may show climatic variations of temperature. Their use in palaeoclimatic studies should be done carefully, due to the influence of a high number of variables, the precise dating of the cherts being very helpful.

Opal dating via SHRIMP analysis performed here, could indicate late silicification processes. But comparing these results with other diagenetic, biostratigraphic and paleomagnetic results, it is considered to be a consequence of the heterogeneity of the analyzed samples. These samples are formed by clay replacement and show the inter-growing of mineral phases (by ageing and recrystallization) so they may be not very appropriate for SHRIMP dating. Although absolute dating of silcretes remains as a problem, the new technique used here gives us an idea on the possible potential of SHRIMP for dating uranium-bearing silcretes in the future.



## BIBLIOGRAFÍA

- Abruzzese, M. J., Waldbauer, J. R. y Chamberlain, C. P. (2005). Oxygen and hydrogen isotope ratios in freshwater chert as indicators of ancient climate and hydrologic regime. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (6), 1377-1390.
- Alberdi, M. T., Hoyos, M., Junco, F., López-Martínez, N., Morales, J., Sesé, C. y Soria, M. D. (1984). Biostratigraphy and sedimentary evolution of the continental Neogene in the Madrid area. *Paléobiologie Continentale*, **14**, 47-68.
- Albert, J. F. (1979). Estudio geotérmico preliminar de Navarra. Hidrología y recursos hídricos. II Simposio Nacional de Hidrogeología, Pamplona. 511-531.
- Alcalá, L., Alonso, A. M., Calvo, J. P., Hoyos, M. y Morales, J. (1994). Cenozoico de Madrid (Paracuellos del Jarama). Excursión B. *X Jornadas de Paleontología, Madrid*, 232-243.
- Alexandre, A., Meunier, J.-D., Llorens, E., Hill, S. M. y Savin, S. M. (2004). Methodological improvements for investigating silcrete formation; petrography, FT-IR and oxygen isotope ratio of silcrete quartz cement, Lake Eyre basin; Australia. *Chemical Geology*, **211** (3-4), 261-274.
- Alexandre, J. y Tshidibi, N. B. (1985). Les enduits ferrugineux associés aux cuirasses lateritiques successives du Haut-Shaba; nature, structure et mode de formation. *Geo.-Eco.-Trop.*, **8** (37-46)
- Alia, M. (1960). Sobre la tectónica profunda de la Cuenca del Tajo. *Notas y Comunicaciones*, **58**, 125-162.
- Allen, J. R. L. (1973). Compressional Structures (Patterned Ground) in Devonian Pedogenic Limestones. *Nature. Physical Science*, **243** (127), 84-86.
- Allen, J. R. L. (1986). Pedogenic calcretes in the Old Red Sandstone facies (Late Silurian-Early Carboniferous) of the Anglo-Welsh area, southern Britain. En: *Paleosols; their recognition and interpretation*. Wright, V. P. (Ed.). Princeton Univ. Press, Princeton, NJ (USA). 58-86.
- Allen, L. H. y Matijevic, E. (1970). Stability of Colloidal Silica, II. Ion Exchange. *J. Colloid Interface Sci.*, **33** (3), 420-429.
- Alley, N. F. (1977). Age and origin of laterite and silcrete duricrust and their relationship to episodic tectonism in the mid-north of South Australia. *J. Geol. Soc. S. Aust.*, **24**, 107-116.
- Alley, N. F. (1998). Cainozoic stratigraphy, palaeoenvironments and geological evolution of the Lake Eyre Basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **144** (3-4), 239-263
- Alonso A. M., Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1986). Sedimentología y petrología de los abanicos aluviales y facies adyacentes en el Neógeno de Paracuellos de Jarama (Madrid). *Estudios Geológicos*, **42**, 79-101.
- Alonso-Zarza, A. M. (1989). *Estudio petrológico y sedimentológico de las facies de abanicos aluviales del Neógeno en el sector NE de la Cuenca de Madrid y su relación con las facies más centrales, provincia de Guadalajara*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid, 436 pp.

- Alonso-Zarza, A. M. (1999). Initial stages of laminar calcrete formation by roots: examples from the Neogene of central Spain. *Sedimentary Geology*, **126** (1-4), 177-191.
- Alonso-Zarza, A. M. (2003a). Los carbonatos palustres: petrografía y parámetros geológicos que controlan su formación. En: *Limnogeology in Spain: a tribute to Kerry Kelts*. Valero Garcés, B. (Ed.). Biblioteca de Ciencias, 14, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid. 73-98. 438 pp.
- Alonso-Zarza, A. M. (2003b). Palaeoenvironmental significance of palustrine carbonates and calcretes in the geological record. *Earth-Science Reviews*, **60** (3-4), 261-298.
- Alonso-Zarza, A. M. y Arenas, C. (2004). Cenozoic calcretes from the Teruel Graben, Spain: microstructure, stable isotope geochemistry and environmental significance. *Sedimentary Geology*, **167** (1-2), 91-108.
- Alonso-Zarza, A. M. y Calvo, J. P. (2000). Palustrine sedimentation in an episodically subsiding basin: the Miocene of the northern Teruel Graben (Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **160** (1-2), 1-21.
- Alonso-Zarza, A. M. y Calvo, J. P. (2002). Tajo Basin. En: *The Geology of Spain*. Gibbons, W. y Moreno, T. (Ed.). The Geological Society, London. 315-320.
- Alonso-Zarza, A. M., Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1990a). Litoestratigrafía y evolución paleogeográfica del Mioceno del borde NE de la Cuenca de Madrid (Prov. de Guadalajara). *Estudios Geológicos*, **46**, 415-432.
- Alonso-Zarza, A. M., Calvo, J. P., García del Cura, M. A. y Hoyos, M. (1990b). Los sistemas aluviales miocenos del borde noreste de la cuenca de Madrid: Sector Cifuentes - Las Inviernas (Guadalajara). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **3** (1-2), 213-231.
- Alonso-Zarza, A. M., Wright, V. P., Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1992a). Soil-landscape and climatic relationships in the middle Miocene of the Madrid Basin. *Sedimentology*, **39**, 17-35.
- Alonso-Zarza, A. M., Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1992b). Palustrine sedimentation and associated features —grainification and pseudo-microkarst— in the Middle Miocene (intermediate unit) of the Madrid Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, **76** (1-2), 43-61.
- Alonso-Zarza, A. M., Calvo, J. P. y García del Cura, M. A. (1993). Palaeogeomorphological controls on the distribution and sedimentary styles of alluvial systems, Neogene of the NE of the Madrid Basin (central Spain). *Spec. Publs. Int. Ass. Sediment.*, **17**, 277-292.
- Alonso-Zarza, A. M., Armenteros, I., Braga, J. C. y Muñoz, A. (2002a). Tertiary. En: *The Geology of Spain*. Gibbons, W. y Moreno, T. (Ed.). 293-334.
- Alonso-Zarza, A. M., Sanchez-Moya, Y., Bustillo, M. A., Sopeña, A. y Delgado, A. (2002b). Silicification and dolomitization of anhydrite nodules in argillaceous terrestrial deposits: an example of meteoric-dominated diagenesis from the Triassic of central Spain. *Sedimentology*, **49** (2), 303-317.
- Alonso-Zarza, A. M., Dorado-Valiño, M., Valdeolmillos-Rodríguez, A. y Ruiz-Zapata, M. B. (2006). A recent analogue for palustrine carbonate environments: The Quaternary deposits of Las Tablas de Daimiel wetlands, Ciudad Real, Spain. En: *Paleoenvironmental Record*

- and Applications of Calcretes and Palustrine Carbonates*. Alonso-Zarza, A. M. y Tanner, L. H. (Ed.). Geological Society of America Special Papers, **416**, 153-168.
- Alonso-Zarza, A. M., Calvo, J. P., Silva, P. G. y Torres, T. (2004). Cuenca del Tajo. En: *Geología de España*. Vera, J. A. (Ed.). SGE-IGME, Madrid. 556-562.
- Amelin, Y. y Back, M. (2006). Opal as a U-Pb geochronometer: Search for a standard. *Chemical Geology*, **232**, 67-86.
- Anadón, P., Ortí, F. y Rosell, L. (1997). Unidades evaporíticas de la zona de Libros-Cascante (Mioceno, Cuenca de Teruel): Características estratigráficas y sedimentológicas. *Cuad. Geol. Ibérica*, **22**, 283-304.
- Anadón, P., Colombo, F., Esteban, M., Marzo, M., Robles, S., Santanach, P. y Solé-Sagrañés, Ll. (1979). Evolución tectonoestratigráfica de los Catalánides. *Acta Geologica Hispanica*, **14**, 242-270.
- Arche A. (1989). *Sedimentología*. Nuevas Tendencias. CSIC, Madrid. **II**. 522 pp.
- Arenas, C., Alonso-Zarza, A. M. y Pardo, G. (1999). Dedolomitization and other early diagenetic processes in Miocene lacustrine deposits, Ebro Basin (Spain). *Sedimentary Geology*, **125** (1-2), 23-45.
- Arenas, C., Gutiérrez, F., Osácar, C. y Sancho, C. (2000). Sedimentology and geochemistry of fluvio-lacustrine tufa deposits controlled by evaporite solution subsidence in the central Ebro Depression, NE Spain. *Sedimentology*, **47** (4), 883-909.
- Armenteros, I. (1986). Evolucion paleogeográfica miocena en el sureste de la depresión del Duero. *Studia Geologica Salmanticensia*, **23**, 325-337.
- Armenteros, I., Bustillo, M. A. y Blanco, J. A. (1995). Pedogenic and groundwater processes in a closed Miocene basin (northern Spain). *Sedimentary Geology*, **99** (1), 17-36.
- Arribas, M. E. (1986a). Petrología y análisis secuencial de los carbonatos lacustres del Paleógeno del sector N de la cuenca terciaria del Tajo. *Cuadernos de Geología Ibérica*, **10**, 295-334.
- Arribas, M. E. (1986b). Estudio litoestratigráfico de una unidad de edad paleógena; Sector N de la cuenca terciaria del Tajo (Provincia de Guadalajara). *Estudios Geológicos*, **42** (2-3), 103-116.
- Arribas, M. E. (1994). Paleogene of the Madrid Basin (northeast sector), Spain. En: *Global Geological Record of Lake Basins. Vol. I*. Gierlowski-Kordesch A. y Kelts, K. (Ed.). Cambridge University Press, Cambridge. 255-260.
- Arribas, M. E. y Bustillo, M. A. (1985). Modelos de silicificación en los carbonatos lacustres-palustres del Paleógeno del borde NE de la Cuenca del Tajo. *Boletín Geológico y Minero*, **96** (3), 325-343.
- Arribas, J., Bustillo, M. A. y Díaz-Molina, M. (1991). Chert in bioturbated sediments of sabkha paleoenvironment. *VI Flint Internat. Symp., Madrid Abstracts*, 29-33.

- Arribas, M. E., Bustillo, M. A. y Tsige, M. (2004). Lacustrine chalky carbonates: origin, physical properties and diagenesis (Palaeogene of the Madrid Basin, Spain). *Sedimentary Geology*, **166** (3-4), 335-351.
- Arvidson, R. S. y Mackenzie, F. T. (1999). The dolomite problem; control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. *American Journal of Science*, **299** (4), 257-288.
- Aznar Aguilera J. M., Portero García, J. M. y Pérez González, A. (1990). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50 000. Hoja 511 (Brihuega)*. IGME, Madrid.
- Baes C. F. y Mesmer, R. E. (1974). *The hydrolysis of cations*. Wiley, New York. 489 pp.
- Ball, D. F. (1964). Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. *Journal of Soil Science*, **15**, 84-92.
- Banfield, J. F., Jones, B. F. y Veblen, D. R. (1991). An AEM-TEM study of weathering and diagenesis, Abert Lake, Oregon; II, Diagenetic modification of the sedimentary assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55** (10), 2795-2810.
- Banks, N. G. (1970). Nature and origin of early and late cherts in the Leadville limestone, Colorado. *Geological Society of America Bulletin*, **81** (10), 3033-3048.
- Barthelmy, David. (Página consultada el 4/Jun/2009). *Mineralogy Database* [On line]. Dirección URL: <http://www.webmineral.com>
- Bayliss P., Erd, D. C., Mrose, M. E., Sabina, A. P. y Smith, D. K. (1996). Mineral Powder Diffraction File, Search Manual. International Centre for Diffraction Data. 596 pp.
- Bellanca, A., Calvo, J. P., Censi, P., Neri, R. y Pozo, M. (1992). Recognition of lake-level changes in Miocene lacustrine units, Madrid Basin, Spain. Evidence from facies analysis, isotope geochemistry and clay mineralogy. *Sedimentary Geology*, **76** (3-4), 135-153.
- Bennett, P. C., Melcer, M. E., Siegel, D. I. y Hassett, J. P. (1988). The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25 degrees C . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52** (6), 1521-1530.
- Birnbaum, S. J. y Wireman, J. W. (1984). Bacterial sulfate reduction and pH; implications for early diagenesis. *Chemical Geology*, **43** (1-2), 143-149.
- Birnbaum, S. J. y Wireman, J. W. (1985). Sulfate-reducing bacteria and silica solubility; a possible mechanism for evaporite diagenesis and silica precipitation in banded iron formations. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **2** (12), 1904-1909.
- Birney De Wet, C. C. y Hubert, J. F. (1989). The Scots Bay formation, Nova Scotia, Canada, a Jurassic carbonate lake with Silica-rich hydrothermal springs. *Sedimentology*, **36** (5), 857-873. doi:10.1111/j.1365-3091.1989.tb01750.x.
- Birsoy, R. (2002). Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solution. *Clays and Clay Minerals*, **50** (6), 736-745.
- Blanc-Valleron, M. M. y Thiry, M. (1997). Clay minerals, paleoweathering, paleolandscapes and climatic sequences; the Paleogene continental deposits in France. En: *Soils and*

- sediments; mineralogy and geochemistry*. Paquet, H. y Clauer, N. (Ed.). Springer, Berlin. 223-247.
- Botha, G. A. y Hughes, J. C. (1992). Pedogenic palygorskite and dolomite in a late Neogene sedimentary succession, northwestern Transvaal, South Africa. *Geoderma*, **53** (1-2), 139-154.
- Brinkman, R., Jongmans, A. G., Miedema, R. y Maaskant, P. (1973). Clay decomposition in seasonally wet, acid soils: Micromorphological, chemical and mineralogical evidence from individual argillans. *Geoderma*, **10**, 259-270.
- Brell, J. M., Doval, M. y Caramés, M. (1985). Clay mineral distribution in the Evaporitic Miocene Sediments of the Tajo Basin, Spain. *Minealogica et Petrographica Acta*, **29-A**, 267-276.
- Brewer R. (1964). *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. Wiley, New York. 470 pp.
- Bromley, M. H. (1991). Architectural features of the Kayenta formation (Lower Jurassic), Colorado Plateau, USA: relationship to salt tectonics in the Paradox Basin. *Sedimentary Geology*, **73** (1-2), 77-84.
- Brueckner, W. D. y Twidale, C. R. (1966). Origin of silcretes of central Australia [discussion]. *Nature*, **209** (5022), 496-497.
- Brunton, G. (1965). Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals . *American Mineralogist*, **40**, 124-126.
- Bustillo, M. A. (1975). Estudio petrológico de las rocas de la sílice de la Cuenca del Tajo. *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 392 pp.
- Bustillo, M. A. (1976a). Estudio petrológico de las rocas de la sílice miocenas de la Cuenca del Tajo. *Estudios Geológicos*, **32**, 451-497.
- Bustillo, M. A. (1976b). Texturas de rocas de la sílice inorgánicas en ambiente continental y significado genético. *Estudios Geológicos*, **32**, 371-383.
- Bustillo, M. A. (1978). Significado de las rocas de la sílice en la sedimentación miocena de la Cuenca del Tajo. *Estudios Geológicos*, **34**, 129-132.
- Bustillo, M. A. (1982). Ageing features in inorganic continental opals. *Estudios Geológicos*, **38**, 335-344.
- Bustillo, M. A. (1984). Sedimentación lacustre-palustre, formación de ópalos y otras silicificaciones en el Mioceno medio al Sur de Villaluenga. *Estudios Geológicos*, **40**, 137-151.
- Bustillo, M. A. (2001). Cherts with moganite in continental Mg-clay deposits: an example of "false" magadi-type cherts, Madrid Basin, Spain. *Journal of Sedimentary Research*, **71** (3), 436-443.
- Bustillo, M. A. (2002). Aparición y significado de la moganita en rocas de la sílice: Una revisión. *Journal of Iberian Geology*, **28**, 157-166.

- Bustillo, M. y Bustillo, M. A. (1994). Estudio geoquímico de perfiles de silcretas en sedimentos arcillosos miocenos de borde de lago (Vicalvaro, Madrid). *Revista de la Sociedad Geologica de España*, **7** (3-4), 261-272.
- Bustillo, M. A. y Alonso-Zarza, A. M. (2003). Transformaciones edáficas y diagenéticas en los depósitos aluviales distales del Mioceno de la Cuenca de Madrid, área de Paracuellos de Jarama. *Estudios Geológicos*, **59** (1-4), 39-52.
- Bustillo, M. A. y Alonso-Zarza, A. M. (2007). Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Miocene Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, **198** (3-4), 255-271. doi:10.1016/j.sedgeo.2006.12.006.
- Bustillo, M. A. y Bustillo, M. (1987). Contribución al conocimiento petrológico y geoquímico de silcretas formadas por silicificación (Mioceno, Cuenca del Tajo). *Boletín Geológico y Minero*, **98** (2), 238-255.
- Bustillo, M. A. y Bustillo, M. (1988). Características diferenciales e interpretación genética de los ópalos constituidos en sedimentos biosilíceos y ópalos inorgánicos (Esquivias, Cuenca de Madrid). *Boletín Geológico y Minero*, **99** (4), 615-627.
- Bustillo, M. A. y Bustillo, M. (2000). Miocene silcretes in argillaceous playa deposits, Madrid Basin, Spain: petrological and geochemical features. *Sedimentology*, **47** (5), 1023-1037.
- Bustillo, M. A. y Díaz-Molina, M. (1980). Silex "tobáceos" en el Mioceno inferior continental (provincia de cuenca). Un ejemplo de silicificaciones de paleosuelos en ambiente lago-playa. *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.)*, **78**, 227-241.
- Bustillo, M. A. y García-Romero, E. (2003). Arcillas fibrosas anómalas en encostramientos y sedimentos superficiales: características y génesis (Esquivias, Cuenca de Madrid). *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, **42** (5): 289-297.
- Bustillo, M. A. y Pérez-Jiménez, J. L. (2005). Características diferenciales y génesis de los niveles silíceos explotados en el yacimiento arqueológico de Casa Montero (Vicalvaro, Madrid). *Geogaceta*, **38**, 243-246.
- Bustillo, M. A., García, R. y García Pérez, M. V. G. (2000). Caracterización y respuesta al tratamiento térmico de rocas silíceas opalinas. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, **39**, 741-746.
- Bustillo, M. A., Arribas, M. E. y Bustillo, M. (2002). Dolomitization and silicification in low-energy lacustrine carbonates (Paleogene, Madrid Basin, Spain). *Sedimentary Geology*, **151** (1-2), 107-126.
- Cabrera, L., Cabrera, M., Gorchs, R. y de las Heras, F. X. C. (2002). Lacustrine basin dynamics and organosulphur compound origin in a carbonate-rich lacustrine system (Late Oligocene Mequinenza Formation, SE Ebro Basin, NE Spain). *Sedimentary Geology*, **148** (1-2), 289-317.
- Cabrera, L., Colombo, F. y Robles, S. (1985). Sedimentation and tectonics interrelationships in the Paleogene marginal alluvial systems of the SE Ebro Basin. Transition from alluvial to shallow lacustrine environments. En: *6<sup>th</sup> European Regional Meeting. Excursion Guidebook*. I.A.S., Lleida, Spain. 393-492.



- Cadavid, C. (1977). Mapa estructural del techo del basamento del borde meridional de la Sierra de Guadarrama. *Boletín Geológico y Minero*, **88** (6), 494-496.
- Calvo, J. P., Hoyos, M., García del Cura, M. A. y Ordóñez, S. (1984). Caracterización sedimentológica de la Unidad Intermedia del Mioceno en la zona Sur de Madrid. *Revista Materiales y Procesos Geológicos*, **2**, 145-176.
- Calvo, J. P., Hoyos, M. y García del Cura, M. A. (1985). "Mud-mounds" en sedimentos lacustres someros del Mioceno medio de la Cuenca de Madrid. *Estudios Geológicos*, **41** (5-6), 359-367.
- Calvo, J. P., Alonso-Zarza, A. M. y García del Cura, M. A. (1986). Depositional sedimentary controls on sepiolite occurrence in Paracuellos de Jarama. Madrid Basin. *Geogaceta*, **1**, 25-28.
- Calvo, J. P., Pozo, M. y Servant-Vildary, S. (1988). Lacustrine diatomite deposits in the Madrid Basin (Central Spain). *Geogaceta*, **4**, 14-17.
- Calvo, J. P., Ordóñez, S., García del Cura, M. A., Hoyos, M., Alonso-Zarza, A. M., Sanz, E. y Rodríguez Aranda, J. P. (1989a). Sedimentología de los complejos lacustres miocenos de la Cuenca de Madrid. *Acta Geológica Hispánica*, **24**, 281-298.
- Calvo, J. P., Alonso-Zarza, A. M. y García Del Cura, M. A. (1989b). Models of miocene marginal lacustrine sedimentation in response to varied depositional regimes and source areas in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **70** (1-3), 199-214.
- Calvo J. P., Goy, J. L., Pérez-González, A., Zazo, C., Morales, J., López-Martínez, N., Vegas, R., San José, M. A. y Gallego, E. (1989c). *Memoria del Mapa Geológico de España, escala 1:50.000, hoja 559 (Madrid)*. IGME, Madrid. 71 pp.
- Calvo, J. P., Jones, B. F., Bustillo, M., Fort, R., Zarza, A. M. A. y Kendall, C. (1995a). Sedimentology and geochemistry of carbonates from lacustrine sequences in the Madrid Basin, central Spain. *Chemical Geology*, **123** (1-4), 173-191.
- Calvo, J. P., Pozo, M. I. y Jones, B. F. (1995b). Preliminary report of seepage mounds occurrences in Spain. Comparison with carbonate mounds from the Amargosa Desert, Western USA. *Geogaceta*, **18**, 67-70.
- Calvo, J. P., Blanc-Valleron, M. M., Rodríguez-Aranda, J. P., Rouchy, J. M. y Sanz, M. E. (1999a). Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. En: *Palaeoweathering, palaeosurfaces and related continental deposits*. **27**, IAS Spec. Publ., 129-151.
- Calvo, J. P., Alcalá, L., Alonso-Zarza, A. M., van Dam, J. y Gutiérrez-Santolalla, F. (1999b). Estratigrafía y estructuras de área de los Mansuetos (Cuenca de Teruel). Precisiones para la definición del estratotipo del Turolense. *Geogaceta*, **25**, 55-58.
- Cañaveras, J. C. (1994). *El paleokarst del techo de la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid*. Tesis Doctoral. Univ. Complutense, Madrid, 433 pp.
- Cañaveras, J. C., Hoyos, M., Ordóñez, S. y Calvo, J. P. (1995). Fabricas diagenéticas asociadas al paleokarst del techo de la unidad intermedia del Mioceno de la cuenca de Madrid. *Estudios Geológicos*, **53** (5-6), 197-210.

- Cañaveras, J. C., Calvo, J. P., Hoyos, M. y Ordóñez, S. (1996a). Paleomorphologic features of an intra-Vallesian paleokarst, Tertiary Madrid Basin: significance of paleokarstic surfaces in continental basin analysis. En: *Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics*. Friend, P. F. y Dabrio, C. J. (Ed.). Cambridge University Press, Cambridge . 278-284.
- Cañaveras, J. C., Sánchez-Moral, S., Calvo, J. P., Hoyos, M. y Ordóñez, S. (1996b). Dedolomites associated with karstification, an example of early dedolomitization in lacustrine sequences from the tertiary Madrid Basin, central Spain. *Carbonates and Evaporites*, **11**, 85-103.
- Cañaveras, J. C., Hoyos, M., Ordóñez, S. y Calvo, J. P. (1997). Fabricas diagenéticas asociadas al paleokarst del techo de la unidad intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Estudios Geológicos* , **53** (5-6), 197-210.
- Cañaveras, J. C., Sanchez-Moral, S., Ordóñez, S. y Calvo, J. P. (2003). Perfiles paleokársticos en el techo de la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Estudios Geológicos*, **59**, 53-66.
- Capote, R. y Carro, S. (1968). Existencia de una red fluvial intramiocena en la depresión del Tajo. *Estudios Geológicos*, **24**, 91-95.
- Capote, R., De Vicente, G. y González-Casado, J. M. (1990). Evolución de las deformaciones alpinas en el Sistema Central Español. *Geogaceta*, **7**, 20-22.
- Carlson, E. H. (1987). Celestite replacements of evaporites in the Salina Group. *Sed. Geol*, **54**, 93-112.
- Carro S. y Capote, R. (1968). *Cartografía y memoria geológica de la hoja de Aranjuez (19-24)*. Mapa Geológico de España escala 1:50.000 (MAGNA). 1ª edición. IGME. Serv. Pub. Min. Industria, Madrid. 37 pp.
- Cerling, T. E. (1984). The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, **71** (2), 229-240.
- Cerling, T. E. y Hay, R. L. (1986). An isotopic study of Paleosol carbonates from Olduvai Gorge. *Quaternary Research*, **25** (1), 63-78.
- Clark, S. G., Holt, P. F. y Went, C. W. (1957). The interaction of silicic acid with insulin, albumin and nylon monolayers. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1500-1508. DOI: 10.1039/TF9575301500.
- Clarke, J. (2003). The occurrence and significance of biogenic opal in the regolith. *Earth-Science Reviews*, **60** (3-4), 175-194.
- Clayton, C. J. (1986). The chemical environment of flint formation in Upper Cretaceous cherts. En: *The scientific Study of Flint and Chert*. Sieveking, G. G. y Hart, M. B. (Ed.). Cambridge University Press, 43-54.
- Clayton, R. N., Jones, B. F. y Berner, R. A. (1968). Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32** (4), 415-432.
- Clayton, R. N., O'Neil, J. R. y Mayeda, T. K. (1972). Oxygen Isotope Exchange between Quartz and Water . *Journal of Geophysical Research*, **77** (17), 3057-3067.

- Cody, R. D. (1979). Lenticular gypsum: occurrences in nature and experimental determinations of effects of soluble green plant material on its formation. *Journal of Sedimentary Petrology*, **49**, 1015-1028.
- Colinvaux, P. A. y Goodman, D. (1971). Recent silica gel from saline lake in Galapagos islands. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **55** (2), 333-334.
- Conrad C. F., Icopini G. A., Yasuhara H., Bandstra J. Z., Brantley S. L. y Heaney P. J. (2007). Modeling the kinetics of silica nanocolloid formation and precipitation in geologically relevant aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 531-542. DOI:10.1016/j.gca.2006.10.001.
- Coradin T. y Livage J. (2001). Effect of some amino acids and peptides on silicic acid polymerization. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **21** (4), 329-336.
- Coradin, T. y Lopez, P. J. (2003). Biogenic Silica Patterning: Simple Chemistry or Subtle Biology? *Chem. Bio. Chem*, **4** (4), 251-259.
- Crerar, D. A. y Anderson, G. M. (1971). Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. *Chemical Geology*, **8** (2), 107-122.
- Cuevas, J., Medina, J. A., Casas, J., Martín-Rubí, J. A., Torres S., Álvarez, A. y Leguey, S. (1995). Heulandita asociada a esmectitas magnesianas en el yacimiento de sepiolita de Vilcálvaro (Cuenca Neógena de Madrid). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **18**, 143-155.
- Cuevas, J., Vigil de la Villa, R., Ramirez, S., Petit, S., Meunier, A. y Leguey, S. (2003). Chemistry of Mg smectites in lacustrine sediments from the Vicálvaro sepiolite deposit, Madrid Neogene Basin (Spain). *Clays and Clay Minerals*, **51** (4), 457-472.
- Chafetz, H. S. y Butler, J. C. (1980). Petrology of Recent caliche pisolites, spherulites, and speleothem deposits from central Texas. *Sedimentology*, **27** (5), 497-518.
- Chafetz, H. S., Rush, P. F. y Utech, N. M. (1991). Microenvironmental controls on mineralogy and habit of CaCO<sub>3</sub> precipitates: An example from an active travertine system. *Sedimentology*, **38**, 107-126.
- Chamley H. (1989). *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin. 623 pp.
- Choquette, P. W. y Pray, L. C. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **54** (2), 207-244.
- Chough, S. K., Kim, S. B. y Chun, S. S. (1996). Sandstone/chert and laminated chert/black shale couplets, Cretaceous Uhangri Formation (Southwest Korea); depositional events in alkaline lake environments. *Sedimentary Geology*, **104** (1-4), 227-242.
- Davies, R. J. (2005). Differential compaction and subsidence in sedimentary basins due to silica diagenesis; a case study. *Geological Society of America Bulletin*, **117** (9-10), 1146-1155.
- Davis, S. N. (1964). Silica in streams and ground water. *American Journal of Science*, **262**, 870-891.

- De Vicente, G., González-Casado, J. M., Muñoz-Martín, A., Giner, J. L. y Rodríguez-Pascua, M. A. (1996a). Structure and Tertiary evolution of the Madrid Basin. En: Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics. Friend, P. F. y Dabrio, C. J. (Ed.). Cambridge University Press, Cambridge . 263-267.
- De Vicente, G., Calvo, J. P. y Muñoz-Martín, A. (1996b). Neogene tectono-sedimentary review of the Madrid basin. En: Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics. Friend, P. F. y Dabrio, C. J. (Ed.). Cambridge University Press, Cambridge. 268-271.
- Delmas, A. B., García-Hernández, J. E. y Pedro, G. (1982). Discussion sur les conditions et les mécanismes de formation du quartz à 25° C en milieu ouvert. Analyse réactionnelle par voie cinétique. *Sciences Géologiques (Bulletin)*, **35** (1-2), 81-91.
- Denys, L., Kiden, P. y Verbruggen, C. (1998). Opaline concretions in Weichselian late-glacial lake marl from Flanders, northern Belgium . *Journal of Paleolimnology*, **20** (1), 91-98.
- Deocampo, D. M. y Ashley, G. M. (1999). Siliceous islands in a carbonate sea; modern and Pleistocene spring-fed wetlands in Ngorongoro Crater and Oldupai Gorge, Tanzania. *Journal of Sedimentary Research*, **69** (5), 974-979.
- Dietzel, M. (2000). Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochimica et cosmochimica acta*, **64** (19), 3275-3281.
- Domínguez Díaz, M. C., Brell Parladé, J. M., Doval Montoya, M. y García Romero, E. (1997). Análisis de los minerales de la arcilla y sus procesos de genéticos en las formaciones arcillosas de la Cuenca del Tajo. *Estudios Geológicos*, **53** (185-196)
- Douglas, S. (2005). Mineralogical footprints of microbial life. *American Journal of Science*, **305** (6-8), 503-525.
- Doval, M., Domínguez-Díaz, M. C., Brell, J. M. y García-Romero, E. (1985). Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde Norte de la Cuenca del Tajo. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, **15**, 257-269.
- Doval, M., Calvo, J. P., Brell, J. M. y Jones, B. F. (1986). Clay mineralogy of the Madrid Basin: comparisons with other lacustrine-closed basins. En: *Abstr. Symp. Geochem. Earth Surf. Processes of Mineral Formation*. Granada. 188-189.
- Dove, P. M. y Rimstidt, J. D. (1994). Silica-Water Interactions. En: *Silica. Physical behavior, geochemistry and materials applications*. Heaney, J. P., Prewitt C.T. y Gibbs, G. V. (Ed.). Reviews in mineralogy, Mineralogical Society of America, **29**, 259-308.
- Dove, P. M., Krishnan, V. y Murovitz, J. R. (1994). Controls on the surface reactivity of silica; the effect of aluminum on the kinetics of quartz dissolution. Geological Society of America Abstracts, **26** (7), 110-111.
- Duffy, C. J. y Al-Hassan, S. (1988). Groundwater circulation in a closed desert basin: topographic scaling and climate forcing. *Water Resource Research*, **24**, 1675-1688.
- Dunagan, S. P. y Turner, C. E. (2004). Regional paleohidrologic and paleoclimatic settings of wetland/lacustrine depositional systems in the Morrison Formation (Upper Jurassic), Western Interior, USA. *Sedimentary Geology*, **167**, 269-296.

- Dunagan, S. P. y Turner, C. E. (2004). Regional paleohidrologic and paleoclimatic settings of wetland/lacustrine depositional systems in the Morrison Formation (Upper Jurassic), Western Interior, USA. *Sedimentary Geology*, **167**, 269-296.
- Duncan, W. I. y Buxton, N. W. K. (1995). New evidence for evaporitic Middle Devonian lacustrine sediments with hydrocarbon source potential on the East Shetland Platform, North Sea. *Journal of the Geological Society of London*, **152** (2), 251-258.
- Dyni, J. R. (1976). Trioctahedral smectite in the Green Formation, Duchesne County, Utah. *U. S. Geological Survey Professional Paper*, Report: P 0967. 14 pp.
- Ékes, C. (1993). Bedload-transported pedogenic mud aggregates in the Lower Old Red Sandstone in Southwest Wales. *Journal of the Geological Society of London*, **150** (3), 469-471.
- English, P. M. (2001). Formation of analcime and moganite at Lake Lewis, central Australia: significance of groundwater evolution in diagenesis. *Sedimentary Geology*, **143** (3-4), 219-244.
- Esteban, M. y Klappa, C. F. (1983). Subaerial Exposure. En: *Carbonate Depositional Environment*. Scholle, P. A., Bebout, D. G. y Moore, C. H. (Ed.). **33**, Am. Assoc. Pet. Geol., Oklahoma, USA. 1-55.
- Eugster, H. P. (1967). Hydrous Sodium Silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of Bedded Chert. *Science*, **157**, 1177.
- Eugster, H. P. (1969). Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **22**, 1-31.
- Evamy, B. D. (1967). Dedolomitization and development of rhomboedral pores in limestones. *Journal of Sedimentary Petrology*, **37**, 1204-1215.
- Fairbridge, R. W. (1967). Phases of diagenesis and authigenesis. En: *Diagenesis in Sediments*. Developments in Sedimentology, **8**, Elsevier, 19-89.
- Fein, J. B., Scott, S. y Rivera, N. (2002). The effect of Fe on Si adsorption by *Bacillus subtilis* cell walls; insights into non-metabolic bacterial precipitation of silicate minerals. *Chemical Geology*, **182** (2-4), 265-273.
- Fernández Gianotti J., Fernández Giménez, E., García Cortes, A., Mansilla Izquierdo, H. y Quintero Amador, J. (2002). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50 000. Hoja 512 (Cifuentes)*. IGME, Madrid.
- Fernández Navarro, L. (1912). Sobre las formas fibrosas de la sílice del terciario castellano. *Boletín de la Sociedad Española de Historia Natural*, **12**, 148-150.
- Fisher, R. S. (1988). Clay minerals in evaporite host rocks, Palo Duro Basin, Texas Panhandle. *Journal of Sedimentary Petrology*, **58** (5), 836-844.
- Flörke, O. W., Graetsch, H., Martin, B., Roller, K. y Wirth, R. (1991). Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch Mineralogisches Abhandlungen*, **163** (1), 19-42.

- Folk, R. L. (1974). The natural history of crystalline calcium carbonate; effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology*, vol. 44, no. 1, pp.40-53
- Folk, R. L. y Pittman, J. S. (1971). Length-slow chalcedony: a new testament for vanished evaporites. *Journal of Sedimentary Petrology*, **41**, 1045-1058.
- Folk, R. L., Chafetz, H. S. y Tiezzi, P. A. (1985). Bizarre forms of depositional caelite in hot-spring travertines, central Italy. En: *Carbonate Cements*. Schneidermann, N. y Harris, P. M. (Ed.). **36**, Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ, 349-369.
- Fortin, D., Davis, D. y Beveridge, T. J. (1996). Role of Thiobacillus and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. *FEMS Microbiology Ecology*, **211** (1), 11-24. doi:10.1111/j.1574-6941.1996.tb00329.x.
- Fortin, D. y Ferris, F. G. (1998). Precipitation of iron, silica, and sulfate on bacterial cell surfaces. *Geomicrobiology Journal*, **15** (4), 309-324. Frankel, J. J. y Kent, L. E. (1938). Grahamstown surface quartzites (silcretes). *Transactions of the Geological Society of South Africa*, **40**, 1-42.
- Freeze R. A. y Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 604 pp.
- Freytet P. y Plaziat, J. C. (1982). *Continental Carbonate Sedimentation and Pedogenesis - Late Cretaceous and Early Tertiary of Southern France*. Purser, B. H. (Ed.). Contributions to Sedimentology. **12**. 213 pp.
- Freytet P. y Verrecchia E.P. (2002). Lacustrine and palustrine carbonate petrography: an overview. *Journal of Paleolimnology*, **27** (2), 221-237.
- Friedman, I. y O'Neil, J. R. (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. En: *Data of Geochemistry, USGS Prof. Paper*. Fleischer, M. (Ed.). 1-12.
- Fritz, P. y Smith, D. G. W. (1970). The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34** (11), 1161-1173.
- Galán, E. (1992). Paligorskita y sepiolita. En: *Recursos minerales de España*. (J. García Guinea y J. Martínez Frías, edit.) Colección Textos Universitarios, 15. CSIC., Madrid. 71-94.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984). Sepiolite-palygorskite in Spanish Tertiary basins: genetical patterns in continental environments. En: *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses*. Singer, A. y Galán, E. (Eds.). Developments in Sedimentology, **37**. Elsevier, Amsterdam. 87-124.
- García Romero, E. (2004). Génesis de arcillas magnesianas en la Cuenca de Madrid: interrogantes planteados. *Boletín Geológico y Minero*, **115** (4), 629-640.
- Gardner, R. A. M. y Hendry, D. A. (1995). Early silica diagenetic fabrics in late Quaternary sediments, South India. *Journal of the Geological Society of London*, **152** (1), 183-192.
- Geeslin, J. H. y Chafetz, H. S. (1982). Ordovician Aleman ribbon cherts: an example of silicification prior to carbonate lithification. *Journal of Sedimentary Petrology*, **52** (4), 1283-1293.



- Gile, L. H., Peterson, F. F. y Grossman, R. B. (1966). Morphological and genetic sequences of carbonate accumulations in desert soils. *Soil Science*, **101** (5), 347-360.
- Gómez, J. J., Díaz-Molina, M. y Lendínez, A. (1996). Tectono-sedimentary analysis of the Loranca Basin (Upper Oligocene-Miocene, Central Spain): A "non-sequenced" foreland basin. En: *Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics*. Friend, P. F. y Dabrio, C. J. (Ed.). Cambridge University Press, Cambridge . 285-294.
- Goudie A. (1973). *Duricrusts in Tropical and Subtropical Landscapes*. Clarendon Press, Oxford. 174 pp.
- Goy Goy J. L., Perez Gonzalez, A., Zazo Cárdena, C., Calvo Sorando, J. P., San Jose Lancha, M. A. y Vegas Martínez, R. (1989). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50 000. Hoja 559* (Madrid). IGME, Madrid.
- Greenberg, S. A. y Sinclair, D. (1955). The Polymerization of Silicic Acid. *The Journal of Physical Chemistry*, **9**, 435-440.
- Gueddari, M., Fritz, B. y Tardy, Y. (1982). Geochimie de la silice dans les milieux évaporitiques sulfato-chlorures; etude des saumures du Chott el Jerid en Tunisie. *Sciences Geologiques (Bulletin)*, **35** (1-2), 41-54.
- Guidry, S. A. y Chafetz, H. S. (2002). Siliceous cements; geochemical constraints on the precipitation process . *Annual Meeting Expanded Abstracts - American Association of Petroleum Geologists*, **2002**, 68.
- Guillou, J. J. y Ndiaye, P. M. (1988). Distribution des filons de surface a quartz fibreux et pseudomorphoses siliceuses, lies aux evaporites; cas des filons sous sebkha. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Série II a: Sciences de la Terre et des Planètes*, **306** (2), 141-144.
- Gumbrecht, T., McCarthy, J. y McCarthy, T. S. (2004). Channels, wetlands and islands in the Okavango Delta, Botswana, and their relation to hydrological and sedimentological processes. *Earth Surface Processes and Landforms*, **29**, 15-29.
- Gunn, R. H. y Galloway, R. W. (1978). Silcretes in south-central Queensland. En: *Silcrete in Australia*. Langford-Smith, T. (Ed.). Department of Geography, University of New England, Armsdale. 51-71.
- Gutiérrez, F., Calaforra, J. M., Cardona, F., Orti, F., Duran, J. J. y Garay, P. (2008). Geological and environmental implications of the evaporite karst in Spain. *Environmental Geology (Berlin)*, **53** (5), 951-965.
- Gutiérrez-Castorena, M. C., Stoops, G., Ortiz-Solorio, C. A. y Lopez Avila, G. (2005). Amorphous silica materials in soils and sediments of the ex-Lago de Texcoco, Mexico; an explanation for its subsidence. *Catena*, **60** (2), 205-226.
- Gutiérrez-Castorena, M. C., Stoops, G., Ortiz Solorio, C. A. y Sanchez Guzman, P. (2006). Micromorphology of opaline features in soils on the sediments of the ex-Lago de Texcoco, Mexico. *Geoderma*, vol.132, no.1-2, pp.89-104, May 2006, **132** (1-2), 89-104.
- Hardie, L. A., Smoot, J. P. y Eugster, H. P. (1978). Saline lakes and their deposits: a sedimentological approach. En: *Modern and Ancient Lake Sediments*. Matter, A. y Tucker, M. (Ed.). **2**, IAS Spec. Publ., 7-41.

- Hardy, R. y Tucker, M. (1988). X-ray powder diffraction of sediments. En: *Techniques in Sedimentology*. Tucker, M. (Ed.). Blackwell, Oxford. 191-228.
- Hay, R. L. (1968). Chert and its sodium silicate precursors in sodium-carbonate lakes of East Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **17**, 255-274.
- Hay, R. L. y Stoessell, R. K. (1984). Sepiolite in the Aboseli Basin of Kenya: a new interpretation. En: *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, genesis and uses*. Singer, A. y Galan, E. (Ed.). *Developments in Sedimentology*, **37**, Elsevier, Amsterdam. 125-136.
- Hay, R. L., Pexton, R. E., Teague, T. T. y Kyser, T. K. (1986). Spring-related carbonate rocks, Mg clays, and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. *Geological Society of America Bulletin*, **97** (12), 1488-1503.
- Heaney P. J., Prewitt, C. T. y Gibbs, G. V. (Eds.). (1994). *Silica. Physical behavior, Geochemistry and materials applications*. Reviews in Mineralogy. 28. Mineralogical Society of America, United States. 606 pp.
- Henry, C. M. y Deacon, J. W. (1981). Natural (non-pathogenic) death of the cortex of wheat and barley seminal roots, as evidenced by nuclear staining with acridine orange. *Plant and Soil*, **60**, 255-274.
- Herdianita, N. R., Browne, P. R. L., Rodgers, K. A. y Campbell, K. A. (2000). Mineralogical and textural changes accompanying ageing of silica sinter. *Mineralium Deposita*, **35** (1), 48-62.
- Herráez, E. (1993). *Micrimamíferos (roedores y lagomorfos) del Mioceno del área de Madrid. Estudio sistemático y bioestratigráfico*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 338 pp.
- Hesse, R. (1989). Silica diagenesis: origin of inorganic and replacement cherts. *Earth-Science Reviews*, **26**, 253-284.
- Hesse, R. (1990a). Origin of Chert: Diagenesis of Biogenic Siliceous Sediments. En: *Diagenesis*. McIlreath, I. A. y Morrow, D. W. (Ed.). Reprint Series, Geoscience Canada, Canada. **4**, 227-251.
- Hesse, R. (1990b). Silica Diagenesis: Origin of Inorganic and Replacement Cherts. En: *Diagenesis*. McIlreath, I. A. y Morrow, D. W. (Ed.). Reprint Series, **4**, Geoscience Canada, Canada. 253-275.
- Hill C. y Fortí, P. (1986). *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, Huntsville, AL, United States (USA). 463 pp.
- Hillier, S. (1995). Erosion, Sedimentation and Sedimentary Origin of Clays. En: *Origin and Mineralogy of Clays*. Velde, B. (Ed.). Springer, Berlin. 162-219.
- Hoyos, M., Junco, F., Plaza, J. M., Ramírez, A. y Ruiz Sánchez-Porro, J. (1985). El Mioceno de Madrid. En: *Geología y Paleontología del Terciario continental de la provincia de Madrid*. Alberdi, M. T. (Coord.). Museo Nacional de Ciencias Naturales, Madrid. 9-16.
- Hurd, D. C. (1973). Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37** (10), 2257-2282.

- Icopini, G. A., Brantley, S. L. y Heaney, P. J. (2005). Kinetics of silica oligomerization and nanocolloid formation as a function of pH and ionic strength at 25 degrees C. *Geochimica et cosmochimica acta*, **69** (2), 293-303.
- Iler, R. K. (1971). Relation of particle size of colloidal silica to the amount of a cationic polymer required for flocculation and surface coverage. *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 364-373.
- Iler R. K. (1979). The chemistry of silica; solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley & Sons, New York, United States. 866 pp.
- Jagnow, D. H. (1989). The geology of Lechuguilla Cave, New Mexico. En: *SEPM Core Workshop*. Harris, P. M. y Grover, G. A. (Ed.). **13**, 459-466.
- James, N. P. y Bone, Y. (2000). Eocene cool-water carbonate and biosiliceous sedimentation dynamics, St Vincent Basin, South Australia. *Sedimentology*, **47** (4), 761-786.
- Jones, B. F. (1986). Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U. S. Geological Survey Bulletin*, **B 1578**, 291-300.
- Jones B. (Ed.). (2003). *Sedimentology of hot spring systems*. Canadian Journal of Earth Sciences. Special Issue. 40. National Research Council, Canada. 1439-1738.
- Jones, B. F. y Galán, E. (1988). Sepiolite and palygorskite. *Reviews in Mineralogy*, **19** (631-674)
- Jones, B. y Renaut, R. W. (2007). Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland. *Sedimentology*, **54** (4), 921-948. doi:10.1111/j.1365-3091.2007.00866.x.
- Jones, B. F. y Spencer, R. J. (1985). Clay minerals of the Great Salt Lake basin. **8**, Proceedings of the International Clay Conference, 114 pp.
- Jones, B. y Weir, A. H. (1983). Clay minerals of Lake Abert, an alkaline, saline lake . *Clays and Clay Minerals*, **31** (3), 161-172.
- Jones, B. F., Rettig, S. L. y Eugster, H. P. (1967). Silica in alkaline brines. *Science*, **158** (3806), 1310-1314.
- Jones, J. B. y Segnit, E. R. (1971). The nature of opal, I: Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, **18**, 57-68.
- Jones, B., Renaut, R. W. y Rosen, M. R. (2000). Stromatolites forming in acidic hot-spring waters, North Island, New Zealand. *Palaios*, **15** (5), 450-475.
- Jones, B., De Ronde, C. E. J., Renaut, R. W. y Owen, R. B. (2007). Siliceous sublacustrine spring deposits around hydrothermal vents in Lake Taupo, New Zealand. *Journal of the Geological Society of London*, **164** (1), 227-242.
- Junco, F. y Calvo, J. P. (1983). Cuenca de Madrid. En: Geología de España. IGME, Tomo II, 534-543.
- Kehew A. E. (2001). *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey. 368 pp.

- Kelts, K. R. y Talbot, M. R. (1990). Lacustrine carbonates as geochemical archives of environmental change and biotic-abiotic interactions. En: *Ecological Structure and function in Large Lakes*. Tilzer, M. M. and Serruya, C. (Ed.). Science and Technology Publishers, Madison, WI (EE. UU.). 290-317.
- Khadkikar, A. S., Chamyal, L. S. y Ramesh, R. (2000). The character and genesis of calcrete in Late Quaternary alluvial deposits, Gujarat, western India, and its bearing on the interpretation of ancient climates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **162** (3-4), 239-261.
- Khalaf, F. I. (1988). Petrography and diagenesis of silcrete from Kuwait, Arabian Gulf. *Journal of Sedimentary Petrology*, **58** (6), 1014-1022.
- Khoury, H. N., Eberl, D. D. y Jones, B. F. (1982). Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, **30** (5), 327-336.
- Kinrade, S. D., Del Nin, J. W., Schach, A. S., Sloan, T. A., Wilson, K. L. y Knight, C. T. G. (1999). Stable Five- and Six-Coordinated Silicate Anions in Aqueous Solution. *Science*, **285** (5433), 1542-1545. DOI: 10.1126/science.285.5433.1542.
- Kita, I., Taguchi, S. y Matsubaya, O. (1985). Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34-93°C. *Nature*, **314**, 83-84.
- Klappa, C. F. (1980). Rhizoliths in terrestrial carbonates: classification, recognition, genesis and significance. *Sedimentology*, **27**, 613-629.
- Knauth, L. P. (1979). A model for the origin of chert in limestone. *Geology*, **7**, 274-277.
- Knauth, L. P. (1992). Origin and diagenesis of cherts: an isotopic perspective. En: *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*. Clauer, N. and Chaudhuri, S. (Ed.). Lecture Notes in Earth Sciences, **43**, Springer-Verlag, Berlin. 123-152. DOI: 10.1007/BFb0009858.
- Knauth, L. P. y Epstein, S. (1976). Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40** (9), 1095-1108.
- Knoll, A. H. (1985). Exceptional preservation of photosynthetic organisms in silicified carbonates and silicified peats. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **B 311**, 111-122.
- Kovda, I. V., Wilding, L. P. y Drees, L. R. (2003). Micromorphology, submicroscopy and microprobe study of carbonate pedofeatures in a Vertisol gilgai soil complex, South Russia. *Catena*, **54** (3), 457-476.
- Kühl, M. y Jorgensen, B. B. (1992). Microsensor Measurements of Sulfate Reduction and Sulfide Oxidation in Compact Microbial Communities of Aerobic Biofilms. *Appl Environ Microbiol*, **58** (4), 1164-1174.
- La Iglesia, A. (1989). Diagramas de estabilidad de zeolitas. I. Zeolitas en ambientes confinados alcalinos. *Estudios Geológicos*, **45** (5-6), 267-277.
- Labeyrie, L. (1974). New approach to surface seawater palaeotemperatures using  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in silica of diatom frustules. *Nature*, **248**, 40-42.
- Lamplumgh, C. W. (1902). Calcrete. *Geological Magazine*, **9**, 575.
- Langmuir D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, 600 pp.

- Laves, F. (1939). Über den Einfluß von Spannungen auf die Regelung von Quartz- und Cristobalit-Kriställchen im Chalzedon, Quarzin und Lussatit. *Naturwissenschaften*, **27** (705-717)
- Lawrence, M. J. F. (1994). Conceptual model for early diagenetic chert and dolomite, Amuri Limestone Group, north-eastern South Island, New Zealand. *Sedimentology*, **41** (3), 479-498.
- Leadbeater, B. S. C. y Callow, M. E. (1992). Formation, composition and physiology of algal biofilms. En: *Biofilms-Science and Technology*. Melo, L. F., Bott, T. R., Fletcher, M. y Capdeville, D. (Ed.). Academic Publishers, Dordrecht. 149-162.
- Lechert, H. (Página consultada el 20/May/2009). *The pH-value and its importance for the crystallization of zeolites. Verified Syntheses of Zeolitic Materials. 2nd Revised Edition* [On line]. Dirección URL: <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>
- Lee, S. Y. y Gilkes, R. J. (2005). Groundwater geochemistry and composition of hardpans in southwestern Australian regolith. *Geoderma*, **126** (1-2), 59-84.
- Leguey, S., Pozo, M. y Medina, J. A. (1985). Polygenesis of sepiolite and palygorskite in a fluvio-lacustrine environment in the Neogene basin of Madrid. *Mineralogica et Petrographica Acta*, **29**, 287-301.
- Leguey, S., Pozo, M. y Medina, E. (1989). Paleosuelos de sepiolita en el Neógeno de la Cuenca de Madrid. *Estudios Geológicos*, **45** (5-6), 179-192.
- Leslie, A. B., Tucker, M. E. y Spiro, B. (1992). A sedimentological and stable isotopic study of travertines and associated sediments within Upper Triassic lacustrine limestones, South Wales, UK. *Sedimentology*, **39** (4), 613-629.
- Lindholm, R. C. (1974). Fabric and chemistry of pore filling calcite in septarian veins; models for limestone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, vol. 44, no. 2, pp.428-440
- Litchfield, W. H. y Mabbutt, J. A. (1962). Hardpan in soils of semi- arid Western Australia. *Journal of Soil Science*, **13** (2), 148-159.
- Liutkus, C. M. y Wright, J. D. (2008). The influence of hydrology and climate in the isotope geochemistry of playa carbonates: a study from Pilot Valley, NV, USA. *Sedimentology*, **55**, 965-978.
- Loch, R. J., Rust, B. R. y Nanson, G. C. (1991). Bedload transport of mud as pedogenic aggregates in modern and ancient rivers; discussion and reply . *Sedimentology*, **38** (1), 157-160.
- López-Guerrero, P., Oliver Pérez, A., Álvarez Sierra, M. A., García Paredes, I., van den Hoek Ostende, L. W., Peláez-Campomanes de y Labra, P. (2007). Paleontología del yacimiento de vertebrados Aragoniense de Casa Montero (Madrid). En: *Cantera Paleontológica-2*. Cambra-Moo, O., Martínez-Pérez, C., Chamero, B., Escaso, F., de Esteban Trivigno, S. y Marugán-Lobón, J. (Ed.). Diputación Provincial de Cuenca, Cuenca. 398 pp.
- López-Olmedo, F., Díaz de Neira, A., Martín-Serrano, A., Calvo, J. P., Morales, J. y Peláez-Campomanes, P. (2004). Unidades estratigráficas en el registro sedimentario neógeno de la Cuenca de Madrid. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **17** (1-2), 87-101.

- López-Vera, F. y Araguas-Araguas, L. (1986). Paleoclimatic implications from the study of paleowaters in the southern half of the Iberian Peninsula. En: *Quaternary Climate in Western Mediterranean*. López-Vera, F. (Ed.). Universidad Autónoma, Madrid. 441-464. 563 pp.
- López-Vera, F., Lerman, J. C. y Muller, A. (1981). The Madrid Basin aquifer: Preliminary isotopic reconnaissance. *Rev. Journal of Hidrology*, **54**, 151-166.
- Lovering, T. G. y Patten, L. E. (1962). The effect of CO<sub>2</sub> at low temperature and pressure on solutions supersaturated with silica in the presence of limestone and dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **26**, 787-796.
- Lynne, B. Y. y Campbell, K. A. (2004). Morphologic and mineralogic transitions from opal-A to opal-CT in low-temperature siliceous sinter diagenesis, Taupo volcanic zone, New Zealand. *Journal of Sedimentary Research*, **74** (4), 561-579.
- Machette, M. N. (1985). Calcic soils of the southwestern United States. *Geological Society of America - Special Paper*, **203**, 1-21.
- Mack, G. H., Cole, D. R. y Treviño, L. (2000). The distribution and discrimination of shallow, authigenic carbonate in the Pliocene–Pleistocene Palomas Basin, southern Rio Grande rift. *Geological Society of America Bulletin*, **112** (5), 643-656. DOI: 10.1130/0016-7606(2000)112<643:TDADOS>2.0.CO;2.
- Mackenzie F. T. (Ed. vol.). (2004). *Sediments, Diagenesis and Sedimentary Rocks*. Holland, H. D. and Turekian, K. K. (Ed.). Treatise on Geochemistry. 7. Oxford. 425 pp.
- Mahran, T. M. (1999). Late Oligocene lacustrine deposition of the Sodmin Formation, Abu Hammad Basin, Red Sea, Egypt: sedimentology and factors controlling palustrine carbonates. *Journal of African Earth Sciences*, **29** (3), 567-592.
- Maliva, R. G. (2001). Silicification in the Belt Supergroup (Mesoproterozoic), Glacier National Park, Montana, USA. *Sedimentology*, **48** (4), 887-896.
- Maliva, R. G. y Siever, R. (1988). Pre-cenozoic nodular cherts: evidence for opal-CT precursors and direct quartz replacement. *American Journal of Science*, **288**, 798-809.
- Maliva, R. G. y Siever, R. (1989). Nodular chert formation in carbonate rocks. *Journal of Geology*, **97**, 421-433.
- Mann, A. W. y Horwitz, R. C. (1979). Groundwater calcrete deposits in Australia: Some observations from Western Australia. *Geological Society of Australia Journal*, **26**, 293-303.
- Mariner, R. H. y Surdam, R. C. (1970). Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, **170** (3961), 977-980.
- Marriott, S. B. y Wright, V. P. (1996). Sediment recycling on Siluro-Devonian floodplains. *Journal of the Geological Society of London*, **153** (5), 661-664.
- Marshall, W. L. (1980). Amorphous silica solubilities. I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions; 25-300 degrees C, 0-6 molal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44** (7), 907-914.



- Marshall, W. L. y Warakowski, J. M. (1980). Amorphous silica solubilities; II, Effect of aqueous salt solutions at 25 degrees C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44** (7), 915-924.
- Martin de Vidales, J. L. y Pozo, M. (1987). Alteracion de esmectitas a sepiolita-paligorskita en litofacies lutitico-carbonaticas en el sector de Borox-Esquivias (cuenca de Madrid). *Boletin Sociedad Espanola de Mineralogia*, **10** (1), 104-105.
- Martin de Vidales, J. L., Pozo, M., Medina, J. A. y Leguey, S. (1988). Formacion de sepiolita-paligorskita en litofacies lutitico-carbonaticas en el sector de Borox-Esquivias, Cuenca de Madrid. *Estudios Geologicos (Madrid)*, **44** (1-2), 7-18.
- Martin de Vidales, J. L., Pozo, M., Alia, J. M., Garcia-Navarro, F. y Rull, F. (1991). Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, central Spain. *Clay Minerals*, **26** (3), 329-342.
- Martín-Escorza, C. (1976). Actividad tectónica, durante el Mioceno, de las fracturas del basamento de la Fosa del Tajo. *Estudios Geológicos*, **32**, 509-522.
- Maxwell, S. T. y Law, E. (2006). A model for the origin of chert at the Flint Ridge, Ohio. *Abstracts with Programs - Geological Society of America*, **38** (4), 66 pp.
- Maynard, J. B. (1975). Kinetics of silica sorption by kaolinite with application to seawater chemistry. *American Journal of Science*, **175** (9), 1028-1048.
- McBride, Abdel-Wahab, A. y El-Younsy, A. R. M. (1999). Origin of spheroidal chert nodules, Drunka Formation (Lower Eocene), Egypt. *Sedimentology*, **46** (4), 733-755.
- McBride, E. F. (1989). Quartz cement in sandstones: a review. *Earth-Science Reviews*, **26**, 69-112.
- McCarthy, T. S. y Ellery, W. N. (1994). The effect of vegetation on soil and ground water chemistry and hydrology of islands in the seasonal swamps of the Okavango Fan, Botswana. *Journal of Hydrology*, **154** (1-4), 169-193.
- McCarthy, T. S. y Ellery, W. N. (1995). Sedimentation on the distal reaches of the Okavango fan, Botswana, and its bearing on calcrete and silcrete (ganister) formation. *Journal of Sedimentary Research*, **A65** (1), 77-90.
- McCarthy, T. S., Ellery, W. N. y Dangerfield, J. M. (1998). The role of biota in the initiation and growth of islands on the floodplain of the Okavango alluvial fan, Botswana. *Earth Surface Processes and Landforms*, **23** (4), 291-316.
- McFarlane, M. J. (1991). Some sedimentary aspects of lateritic weathering profile development in the major bioclimatic zones of tropical Africa. *Journal of African Earth Sciences*, **12** (1-2), 267-282.
- McKenzie, J. A. (1985). Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environments. En: *Geochemical Processes in Lakes*. Stumm, W (Ed.). Wiley, New York. 99-118.
- Mees, F. (2001). An occurrence of lacustrine Mg-smectite in a pan of the southwestern Kalahari, Namibia. *Clay Minerals*, **36**, 547-556.

- Mees, F. (2002). The nature of calcareous deposits along pan margins in eastern central Namibia. *Earth Surface Processes and Landforms*, **27**, 719-735.
- Megías, A. G., Ordóñez, S., and Calvo, J. P. (1980). Rupturas sedimentarias en series continentales: aplicación a la Cuenca de Madrid. En: *Actas del IX Congreso Nacional de Sedimentología*, Salamanca, 666-680.
- Meyer, R. y Pena dos Reis, R. B. (1985). Paleosols and alunite silcretes in continental Cenozoic of western Portugal. *Journal of Sedimentary Petrology*, **55** (1), 76-85.
- Meyers, W. J. (1977). Chertification in the Mississippian Lake Valley Formation, Sacramento Mountains, New Mexico. *Sedimentology*, **24** (1), 75-105.
- Millot G. (1970). *Geology of clays*. Springer-Verlag, New York. 499 pp.
- Milnes, A. R. y Thiry, M. (1992). Silcretes. En: *Weathering, Soils and Paleosols*. Martini, I. P. y Chesworth, W. (Ed.). *Developments in Earth Surface Processes*, **2**, Elsevier, 349-377.
- Mizutani, S. (1977). Progressive ordering of cristobalitic silica in the early stage of diagenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **61** (2), 129-140.
- Montes, M., Beaumud, B., Garcés, M. y Calvo, J. P. (2006). Magnetoestratigrafía de las unidades inferior e intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **19** (3-4), 281-298 .
- Montes, M., Beaumud, B., Garcés, M. y Calvo, J. P. (2006). Magnetoestratigrafía de las unidades inferior e intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **19** (3-4), 281-298 .
- Moore D. M. y Reynolds, R. C. (1989). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press. 332 pp.
- Morad, S., Ketzer, J. M. y De Ros, L. F. (2000). Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, **47** (s1), 95-120.
- Morales J., Nieto, M., Amezua, L., Fraile, S., Gómez, E., Herráez, E., Peláez-Campomanes, P., Salesa, M. J., Sánchez, I. M. y Soria, D. (2000). *Patrimonio Paleontológico de la Comunidad de Madrid*. Arqueología, Paleontología y Etnografía. Comunidad de Madrid. **6**. 371 pp.
- Morris, R. C. y Fletcher, A. B. (1987). Increased solubility of quartz following ferrous-ferric iron reactions. *Nature*, **330** (6148), 558-561.
- Müller, G. (1971). Sediments of Lake Constance. En: *Sedimentology of Parts of Central Europe Guidebook*. VII Int. Sed. Congress, GAEA, Heidelbergensis, Heidelberg. 237-252.
- Müller, R., Nystuen, J. P. y Wright, V. P. (2004). Pedogenic Mud Aggregates and Paleosol Development in Ancient Dryland River Systems: Criteria for Interpreting Alluvial Mudrock Origin and Floodplain Dynamics. *Journal of Sedimentary Research*, **74** (4), 537-551.
- Muñoz-Martín, A. (1994). Análisis tensorial de la deformación superpuesta en el límite oriental de la Cuenca de Madrid. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, **19**, 203-214.

- Murata, K. J. (1940). Volcanic ash as a source of silica for the silification of wood. *American Journal of Science*, **238** (8), 586-596.
- Murata, K. J. y Norman, M. B. I. (1976). An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science*, **276** (9), 1120-1130.
- Nahon D. B. (1991). *Introduction to the petrology of soils and chemical weathering*. Jhon Wiley and Sons, Inc, New York. 313 pp.
- Nash, D. J. y Shaw, P. A. (1998). Silica and carbonate relationships in silcrete-calcrete intergrade duricrusts from the Kalahari of Botswana and Namibia. *Journal of African Earth Sciences*, **27** (1), 11-25.
- Nash, D. J. y Smith, R. F. (2003). Properties and development of channel calcretes in a mountain catchment, Tabernas Basin, southeast Spain. *Geomorphology*, **50** (1-3), 227-250.
- Nash, D. J., Shaw, P. A. y Thomas, D. S. G. (1994). Duricrust development and valley evolution; process-landform links in the Kalahari . *Earth Surface Processes and Landforms*, **19** (4), 299-317.
- Nash, D. J., Shaw, P. A. y Ullyott, J. S. (1998). Drainage-line silcretes of the middle Kalahari; an analogue for Cenozoic sarsen trains? *Proceedings of the Geologists' Association*, **109** (4), 241-254.
- Nash, D. J., McLaren, S. J. y Webb, J. A. (2004). Petrology, geochemistry and environmental significance of silcrete-calcrete intergrade duricrusts at Kang Pan and Tswaane, central Kalahari, Botswana. *Earth Surface Processes and Landforms*, **29**, 1559-1586.
- Nemchin, A. A., Neymark, L. A. y Simons, S. L. (2006). U-Pb SHRIMP dating of uraniferous opals. *Chemical Geology*, **227** (1-2), 113-132.
- Nickel, E. (1982). Alluvial fan carbonate facies with evaporites. Eocene Guarga Formation southern Pyrenees, Spain. *Sedimentology*, **29**, 761-796.
- Nickel, E. (1985). Carbonates in alluvial fan systems, an approach to physiography, sedimentology and diagenesis. *Sedimentary Geology*, **42**, 83-104.
- Northrop, D. A. y Clayton, R. N. (1966). Oxygen-isotope fractionations in systems containing dolomite. *Journal of Geology*, **74** (2), 174-196.
- Oehler, J. H. (1997). Deposition and diagenesis of biogenic silica. En: *The Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements*. Trudinger, P. A. y Swain, D. J. (Ed.). Elsevier, Amsterdam. 467-479.
- O'Neil J. R. y Hay R. L. (1973).  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in cherts associated with the saline lake deposits of East Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **19**, 257-266.
- Oliver Heiri, André F. Lotter y Gerry Lemcke (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, **25** (1), 101-110.
- Ordóñez, S. y García del Cura, M. A. (1994). Deposition and diagenesis of sodium-calcium sulfate salts in the Tertiary saline lakes of the Madrid Basin, Spain. En: *Sedimentology*

- and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes*. Renaut, R. W. y Last, W. M. (Ed.). SEMP, Special Publication, **50**, 229-238.
- Ortí, F. y Rosell, L. (2000). Evaporative systems and diagenetic patterns in the Calatayud Basin (Miocene, central Spain). *Sedimentology*, **47**, 665-685.
- Ortí, F., Pueyo, J. J. y San Miguel, A. (1979). Petrogenesis de yacimiento de sales sodicas de Villarrubia de Santiago, Toledo (Terciario continental de la Cuenca del Tajo). *Boletín Geológico y Minero*, **90** (4), 19-45.
- Ouhadi, V. R. y Yong, R. N. (2003). Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis. *Applied Clay Science*, **23** (1-4), 141-148.
- Paces, J. B., Neymark, L. A., Wooden, J. L. y Persing, H. M. (2004). Improved spatial resolution for U-series dating of opal at Yucca Mountain, Nevada, USA, using ion-microprobe and microdigestion methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** (7), 1591-1606.
- Paik, I. S. y Lee, Y. I. (1998). Desiccation cracks in vertic palaeosols of the Cretaceous Hasandong Formation, Korea; genesis and palaeoenvironmental implications. *Sedimentary Geology*, **119** (1-2), 161-179.
- Parcerisa, D., Thiry, M., Gomez-Gras, D. y Calvet, F. (2001). Proposition d'un modele de silicification superficielle des gres neogenes de Montjuic, Barcelone (Espagne); parageneses minerales, environnements geochemiques et circulation des fluides. Bulletin de la Société géologique de France, **172** (6), 751-764.
- Parks, G. A. (1965). The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, **65**, 177-189.
- Patwardhan, S. V., Mukherjee, N. y Clarson, S. J. (2001). Formation of Fiber-Like Amorphous Silica Structures by Externally Applied Shear. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **11** (2), 117-121.
- Pérez-Jiménez, J. L. (2004). Silcretas en depósitos palustres de la zona NE de la Cuenca de Madrid. Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 88 pp.
- Pérez-Jiménez, J. L., Bustillo M.A. y Alonso-Zarza, A. M. (2004). Neoformaciones y reemplazamientos en depósitos palustres de la Unidad Intermedia (NE de la Cuenca de Madrid). *Geo-Temas*, **6** (2), 107-110.
- Pérez-Jiménez, J. L., Alonso-Zarza, A. M. y Bustillo, M. A. (2005). Sedimentología y diagénesis de las secuencias lacustres someras en el área del yacimiento neolítico de Casa Montero (Vicálvaro, Madrid). *Geotemas*, **8**, 77-80.
- Pérez-Jiménez, J. L., Alonso-Zarza, A. M. y Bustillo, M. A. (2007). Sedimentological controls on silcrete formation in an alkaline mud-flat. Miocene of the Madrid Basin. En: Limnogeology tales of an evolving Earth. Programme and abstracts book. IV International Limnogeology Congress, Planetearth, Barcelona. 62-63. 252 pp.
- Perry, C. C. y Keeling-Tucker, T. (2000). Biosilicification: the role of the organic matrix in structure control. *Journal Biol. Inorganic Chem.*, **5** (5), 537-550.

- Perry, C. C. y Lu, Y. (1992). Preparation of silicas from silicon complexes: role of cellulose in polymerisation and aggregation control. *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, **88** (19), 2915-2921.
- Peterson, M. N. A. y von der Borch, C. C. (1965). Chert: modern inorganic deposition in a carbonate-precipitating locality. *Science*, **149**, 1501-1503.
- Pimentel, N. L. V. (2002). Pedogenic and early diagenetic processes in Palaeogene alluvial fan and lacustrine deposits from the Sado Basin (S Portugal). *Sedimentary Geology*, **148** (1-2), 123-138.
- Piperno D. R. (2006). *Phytoliths. A Comprehensive Guide for Archaeologists and Paleoecologists*. Altamira Press, New York. 304 pp.
- Platt, N. H. y Wright, V. P. (1991). Lacustrine carbonates: facies model, facies distribution and hydrocarbon aspects. En: *Lacustrine Facies Analysis*. Anadón, P., Cabrera, L. y Kelts, K. (Ed.). IAS, Special Publication, **13**, 57-74.
- Playá, E., Orti, F. y Rosell, L. (2000). Marine to non-marine sedimentation in the upper Miocene evaporites of the Eastern Betics, SE Spain: sedimentological and geochemical evidence. *Sedimentary Geology*, **133** (1-2), 135-166.
- Pollard, C. O. J. y Weaver, C. E. (1973). Opaline spheres; loosely-packed aggregates from silica nodule in diatomaceous Miocene fuller's earth. *Journal of Sedimentary Petrology*, **46** (4), 1072-1076.
- Pomar, L., Ginés, A. y Ginés, J. (1979). Morfología, estructura y origen de los espelotemas epiacuáticos. *Endins*, **5-6**, 3-17.
- Portero García J. M. y Aznar Aguilera, J. M. (1990). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 486 (Jadraque)*. IGME, Madrid.
- Portero García, J. M. y Olivé, A. (1984). El Terciario del borde Meridional del Guadarrama y Somosierra. En: *Geología de España, II*. IGME, Madrid. 527-543.
- Portero García J. M. y Pérez González, A. (1990). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50 000. Hoja 560 (Alcalá de Henares)*. IGME, Madrid.
- Potapov, V. V. y Kamashev, D. V. (2006). Synthesis of precious opal in a hydrothermal solution. *Glass Physics and Chemistry*, **32** (1), 89-98. DOI: 10.1134/S1087659606010123.
- Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C. y Blackwood, D. S. (2001). A laboratory manual for X-ray powder diffraction. Open-File Report - U. S. Geological Survey, Report: OF 01-0041, 1 disco.
- Pozo, M. y Casas, J. (1999). Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*, **34**, 395-418.
- Pozo, M. y López, M. J. (2004). Facies biosilíceas en el Neógeno de la Cuenca de Madrid. Origen e implicaciones sedimentológicas. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **17** (3-4), 229-248.

- Pozo, M., Calvo, J. P., Silva, P. G., Morales, J., Peláez-Campomanes, P. y Nieto, M. (2004). Geología del sistema de yacimientos de mamíferos del Cerro de los Batallones, Cuenca de Madrid. *Geogaceta*, **35**, 143-146.
- Pozo, M., Calvo, J. P., Casas, J., Medina, J. A., Silva, P. G. y Morales, J. (2005). Caracterización de formaciones carbonáticas travertínicas asociadas a facies detríticas del sector de Batallones-Malcovadeso (Cuenca de Madrid). XXV Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. *Macla*, **3**, 165-166.
- Pozo, M., Casas, J., Medina, J. A., Calvo, J. P. y Silva, P. G. (2006). Caracterización de depósitos carbonáticos ligados a paleosurgencias en el sector de Batallones-Malcovadeso (Neógeno de la Cuenca de Madrid). *Estudios Geológicos*, **62** (1), 73-88.
- Quade, J. y Cerling, T. E. (1990). Stable isotopic evidence for a pedogenic origin of carbonates in Trench 14 near Yucca Mountain, Nevada. *Science*, **250** (4987), 1549-1552.
- Rayot, V., Self, P. y Thiry, M. (1992). Transition of clay minerals to opal-CT during surficial silicification. En: *Mineralogical and geochemical records of paleoweathering*. Schmitt, J. M. y Gall, Q. (Ed.). **18**, ENSMP Mém. Sci. Terre, Paris. 47-59.
- Renaut, R. W. (1993). Zeolitic diagenesis of late Quaternary fluviolacustrine sediments and associated calcrete formation in the Lake Bogoria Basin, Kenya Rift Valley. *Sedimentology*, **40** (2), 271-301.
- Renaut, R. W., Tiercelin, J. J. y Owen, R. B. (1986). Mineral precipitation and diagenesis in the sediments of the Lake Bogoria Basin, Kenya Rift Valley. En: *Sedimentation in the African Rifts*. Frostick, L. E., Renaut, R. W. R. I. y Tiercelin, J. J. (Ed.). Geological society of London, Londres. 159-175.
- Renaut, R. W., Jones, B. y Owen, R. B. (2004). Mineral precipitation at thermal springs in the Kenya Rift valley. *Abstracts with Programs - Geological Society of America*, **36** (5), 471-472.
- Retallack, G. J. (1988). Field recognition of paleosols. En: *Paleosols and Weathering Through Geologic Time: Principles and Applications*. J. Reinhardt y W. R. Sigleo (Ed.). Geol. Soc. Am. Spec. Pap. **216**, 1-20.
- Retallack G. J. (2001). *Soils of the Past. An Introduction to Paleopedology*. Blackwell, Oxford, 404 pp.
- Riffle R. L. y Craft, P. (2003). *An Encyclopedia of Cultivated Palms*. Timber Press, 528 pp.
- Ringrose, S., Huntsman-Mapila, P., Kampunzu, A. B., Downey, W., Coetzee, S., Vink, B., Matheson, W. y Vanderpost, C. (2005). Sedimentological and geochemical evidence for palaeo-environmental change in the Makgadikgadi Subbasin, in relation to the MOZ rift depression, Botswana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **217** (3-4), 265-287.
- Ríos L. M., Baretino, D., Racero, A., Galera, J. M., Silva, P. G. y Ortiz, I. (2002). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50 000. Hoja 487 (Ledanca)*. IGME, Madrid.
- Roberts, D. L. (2003). Age, genesis and significance of South African coastal belt silcretes. *Memoir - Council for Geoscience*, **95**, 61pp.



- Rodríguez-Aranda, J. P. (1997). Tipología y significado de bioturbaciones en facies evaporíticas continentales: Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Rev. Soc. Geol. España*, **10** (3-4), 355-369.
- Rodríguez-Aranda, J. P. y Calvo, J. P. (1997). Desarrollo de paleokarstificaciones en facies yesíferas del Mioceno de la cuenca de Madrid. Implicaciones en el avance evolutivo de sucesiones lacustres evaporíticas. *Boletín Geológico y Minero*, **108** (4-5), 377-392.
- Rodríguez-Aranda, J. P. y Calvo, J. P. (1998). Trace fossils and rhizoliths as a tool for sedimentological and palaeoenvironmental analysis of ancient continental evaporite successions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **140** (1-4), 383-399.
- Rodríguez-Aranda, J. P., Calvo, J. P. y Ordóñez, S. (1991). Transición de abanicos aluviales a evaporitas en el Mioceno del borde oriental de la Cuenca de Madrid (Sector de Barajas de Melo-Illana). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **4**, 33-50.
- Rodríguez-Aranda, J. P., Calvo, J. P. y Sanz-Montero, M. E. (2002). Lower Miocene gypsum palaeokarst in the Madrid Basin (central Spain): dissolution diagenesis, morphological relics and karst end-products. *Sedimentology*, **49** (6), 1385-1400.
- Rodríguez-Navarro, C., Sebastian, E., Doehne, E. y Ginell, W. S. (1998). The role of sepiolite-palygorskite in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Clays and Clay Minerals*, **46** (4), 414-422.
- Rodríguez-Pascua, M. 1993. *Cinemática y dinámica de las deformaciones alpinas de la zona del Alto Tajo (Guadalajara)*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 250 pp.
- Rossi, C. y Cañaveras, J. C. (1999). Pseudospherulitic fibrous calcite in paleo-groundwater, unconformity-related diagenetic carbonates (Paleocene of the Ager Basin and Miocene of the Madrid Basin, Spain). *Journal of Sedimentary Research*, **69** (1), 224-238.
- Rosen, M. R. y Coshell, L. (2004). Does lacustrine tufa require a ground water source to flourish? *Abstracts with Programs - Geological Society of America*, **36** (5), 471.
- Roulin, F., Boudeulle, M. y Truc, G. (1986). Transformations argile-opale dans les silcretes eocenes du bassin d'Apt (Vaucluse). *Bulletin de Mineralogie*, **109** (4), 349-357.
- Ruiz-Sáenz A., Pozas Magriño, A., López Velasco, J. y González Carreo, M. B. (1994). *Química General*. McGraw-Hill, Madrid. 607 pp.
- Runge, F. (1999). The opal phytolith inventory of soils in Central Africa; quantities, shapes, classification, and spectra. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **107** (1-2), 23-53.
- Rust, B. R. y Nanson, G. C. (1989). Bedload transport of mud as pedogenic *aggregates* in modern and ancient rivers. *Sedimentology*, **36** (2), 291-306.
- Ryder, R. T., Fouch, T. D. y Elison, J. H. (1976). Early Tertiary sedimentation in the western Uinta Basin, Utah. *Geological Society of America Bulletin*, **87** (4), 196-512.
- Salvany, J. M., Munoz, A. y Perez, A. (1994). Nonmarine evaporitic sedimentation and associated diagenetic processes of the southwestern margin of the Ebro Basin (lower Miocene), Spain. *Journal of Sedimentary Research, Section A: Sedimentary Petrology and Processes*, **64** (2), 190-203.

- Sanz, M. E., Alonso-Zarza, A. M. y Calvo, J. P. (1995). Carbonate pond deposits related to semi-arid alluvial system: examples from the Tertiary Madrid Basin, Spain. *Sedimentology*, **42**, 437-452.
- Sanz-Montero, M. E., Rodríguez-Aranda, J. P. y Calvo, J. P. (2003). Dolomías primarias de ambiente lacustre salino: Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Geotemas*, **5**, 209-212.
- Sanz-Montero, M. E., Rodríguez-Aranda, J. P. y Calvo, J. P. (2005). Biomineralization in relation with endoevaporitic microbial communities. Miocene lake deposits of the Madrid Basin, Central Spain. *Geophysical Research Abstracts*, **7** (06837)
- Sanz-Rubio, E., Sanchez-Moral, S., Cañaveras, J. C., Calvo, J. P. y Rouchy, J. M. (2001). Calcitization of Mg-Ca carbonate and Ca sulphate deposits in a continental Tertiary basin (Calatayud Basin, NE Spain). *Sedimentary Geology*, **140** (1-2), 123-142.
- Scholefield, D. y Hall, D. (1985). Constricted growth of grass roots through rigid pores. *Plant and Soil*, **85**, 153-162.
- Schultz, L. G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geol. Surv. Prof. Paper*, **391** (C)
- Sebag, D., Verrecchia, E. P. y A. Durand. (1999). Biogeochemical Cycle of Silica in an Apolyhaline Interdunal Holocene Lake (Chad, N'Guigmi Region, Niger). *Naturwissenschaften*, **86** (475-478).
- Sebag D., Verrecchia E.P., Lee Seong-Joo y Durand A. (2001). The natural hydrous sodium silicates from the northern bank of Lake Chad: occurrence, petrology and genesis. *Sedimentary Geology*, **139** (1), 15-31.
- Semeniuk, V. y Meagher T. D. (1981). Calcrete in Quaternary coastal dunes in southwestern Australia; a capillary-rise phenomenon associated with plants. *Journal of Sedimentary Research*, **51** (1), 47-68.
- Sharp, Z. D., Durakiewicz, T., Migaszewski, Z. M. y Atudorei, V. N. (2002). Antiphase hydrogen and oxygen isotope periodicity in chert nodules. *Geochimica et cosmochimica acta*, **66** (16), 2865-2873.
- Shaw, P. A. y Nash, D. J. (1998). Dual mechanisms for the formation of fluvial silcretes in the distal reaches of the Okavango Delta fan, Botswana. *Earth Surface Processes and Landforms*, **23** (8), 705-714.
- Shaw, P. A., Cooke, H. J. y Perry, C. C. (1990). Microbialitic silcretes in highly alkaline environments; some observations from Sua Pan, Botswana. *South African Journal of Geology*, **93** (5-6), 803-808.
- Sheppard, R. A. y Gude, A. J. (1974). Chert derived from magadiite in a lacustrine deposit near Rome, Malheur County, Oregon. *Journal of Research of the U. S. Geological Survey*, **2**, 265-630.
- Siever, R. (1962). Silica solubility, 0-200° C, and the diagenesis of siliceous sediments. *J. of Geology*, **70** (2), 127-150.
- Siever, R. y Woodford, N. (1973). Sorption of silica by clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37** (8), 1851-1880.

- Singer, A. (1984). The Paleoclimatic Interpretation of Clay Minerals in Sediments - a Review. *Earth-Science Reviews*, **21**, 251-293.
- Silva P.G. (2003). El Cuaternario del valle inferior del Manzanares (Cuenca de Madrid). *Estudios Geológicos*, **59**, 107-131.
- Simpson T. L. y Volcani, B. E. (Eds). (1981). *Silicon and siliceous structures in biological systems*. Springer-Verlag, New York. 587 pp.
- Smith, B. Y., Campbell, K. A., Rodgers, K. A. y Browne, P. R. L. (2001). Morphological changes accompanying the opal-A to opal-CT silica phase transition in silica sinters, from Orakei Korako and Te Kopia, Taupo volcanic zone, New Zealand . *Abstracts with Programs - Geological Society of America*, **33** (6), 384-385.
- Smith, D. K. (1998). Opal, cristobalite and tridimite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography. *Powder Diffraction*, **13** (1), 2-18.
- Smoot, J. P. (1983). Depositional subenvironments in an arid closed basin; the Wilkins Peak Member of the Green River Formation (Eocene), Wyoming, USA. *Sedimentology*, **30** (6), 801-827.
- Soil Survey Staff. (1975). *Soil Taxonomy, a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. Handbook. US Department of Agriculture **436**.
- Sophocleous, M. (2002). Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeology Journal*, **10**, 52-67.
- Southgate, P. N., Lambert, I. B., Donnelly, T. H., Henry, R., Etminan, H. y Weste, G. (1989). Depositional environments and diagenesis in Lake Parakeelya: a Cambrian alkaline playa from the Officer Basin, South Australia. *Sedimentology*, **36** (6), 1091-1112.
- Starkey, H. C., Blackmon, P. D. y Hauff, P. L. (1984). The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. *USGS Series Bulletin*, **1563**, 32 pp.
- Stephens, C. G. (1971). Laterite and silcrete in Australia: A study of the genetic relationships of laterite and silcrete and their companion materials, and their collective significance in the formation of the weathered mantle, soils, relief and drainage of the Australian continent. *Geoderma*, **5** (1), 5-52.
- Stöber, W., Fink, A. y Bohn, E. (1968). Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micro Size Range. *J. Colloid Interface Science*, **26**, 62-69.
- Stoessell R. K. (1988). 25° C and 1 atm. dissolution experiments of sepiolite and kerolite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 356-374.
- Summerfield, M. A. (1982). Distribution nature and probable genesis of silcrete in arid and semi-arid Southern Africa. En: *Aridic Soils and Geomorphic Processes*. Yaalon, D. H. (Ed.). Catena Supplement 1, Braunschweig. 37-65.
- Summerfield, M. A. (1983a). Silcrete. En: *Chemical Sediments and Geomorphology*. Goudie, A. S. y Pye, K. (Ed.). Academic Press, Londres. 59-91.
- Summerfield, M. A. (1983b). Silcrete as a palaeoclimatic indicator: evidence from southern Africa. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **41** (1-2), 65-79.

- Summerfield, M. A. (1983c). Petrography and diagenesis of silcrete from the Kalahari Basin and Cape coastal zone, Southern Africa . *Journal of Sedimentary Petrology*, **53** (3), 895-909.
- Surdam, R. C. y Sheppard, R. A. (1978). Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. En: *Natural Zeolites; Occurrence, Properties, Use*. Sand, L. B. y Mumpton, F. A. (Ed.). 145-174.
- Talbot, M. R. (1990). A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chemical Geology*, **80** (4), 261-279.
- Teakle, L. J. H. (1936). The red and Brown hardpan soils of the Acacia semi-desert scrub of Western Australia. *J. Agric. W. Aust.*, **13**, 480-493.
- Templado Martínez D., Meseguer Pardo, J. y Cantos Saiz de Carlos, J. (1945). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50 000. Hoja 605 (Aranjuez)*. IGME, Madrid. 55 pp.
- Thiry, M. (1997). Continental Silicifications: A Review. En: *Soils and sediments, mineralogy and geochemistry*. Paquet, H. y Clauer, N. (Ed.). Springer, 191-221.
- Thiry, M. y Millot, G. (1987). Mineralogical forms of silica and their sequence of formation in silcretes. *Journal of Sedimentary Petrology*, **57** (2), 343-352.
- Thiry, M. y Milnes, A. R. (1991). Pedogenic and groundwater silcretes at Stuart Creek opal field, South Australia. *Journal of sedimentary petrology*, **61** (1), 111-127.
- Thiry, M. y Ribet, I. (1999). Groundwater silicification in Paris Basin limestones; fabrics, mechanisms, and modeling. *Journal of Sedimentary Research*, **69** (1), 171-183.
- Thiry, M., Ayrault, M. B. y Grisoni, J.-C. (1988). Ground-water silicification and leaching in sands; example of the Fontainebleau Sand (Oligocene) in the Paris Basin. *Geological Society of America Bulletin*, **100** (8), 1283-1290.
- Thiry, M., Milnes, A. R., Rayot, V. y Simon-Coincon, R. (2006). Interpretation of palaeoweathering features and successive silicifications in the Tertiary regolith of inland Australia. *Journal of the Geological Society of London*, **163** (4), 723-736.
- Torres-Ruiz, J., López-Galindo, A., Gonzalez-López, J. M. y Delgado, A. (1994). Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits; genetic considerations based on trace elements and isotopes . *Chemical Geology*, **112** (3-4), 221-245.
- Towe, K. M. (1962). Clay mineral diagenesis as a possible source of silica cement in sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, **32** (1), 26-28.
- Trewin, N. H., Fayers, S. R. y Kelman, R. (2003). Subaqueous silicification of the contents of small ponds in an Early Devonian hot-spring complex, Rhynie, Scotland. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **40** (11), 1697-1712.
- Tucker, M. E. (1990). Diagenetic processes, products and environments. En: *Carbonate sedimentology*. Tucker, M. E. y Wright, V. P. Blackwell Sci. Publ., Oxford. 314-364.
- Tucker M. E. (2001). *Sedimentary Petrology*. Third edition. Blackwell Publishing, Oxford, U. K. 272 pp.

- Valero Garcés, B. L., Kelts, K. y Ito, E. (1995). Oxygen and carbon isotope trends and sedimentological evolution of a meromictic and saline lacustrine system; the Holocene Medicine Lake basin, North American Great Plains, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **117** (3-4), 253-278.
- Vegas R., Pérez González, A. y Miguez, F. (1975). *Cartografía y memoria geológica de la hoja de Getafe (19-23)*. Mapa Geológico de España escala 1:50.000. (MAGNA). 2ª edición. IGME. Serv. Pub. Min. Industria, Madrid. 37 pp.
- Vegas, R., Vazquez, J. T., Surinach, E. y Marcos, A. (1990). Model of distributed deformation, block rotations and crustal thickening for the formation of the Spanish Central System. *Tectonophysics*, **184** (3-4), 367-378.
- Vera J. A. (2004). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid. 890 pp.
- Verrecchia, E. P. y Verrecchia, K. E. (1994). Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification. *Journal of Sedimentary Research*, **A64**, 650-664.
- Vidal Romaní, J. R., Bourne, J. A., Twidale, C. R. y Campbell, E. M. (2003). Siliceous Cylindrical Speleothems in granitoids in warm semiarid and humid climates. *Z. Geomorph. N. F.*, **47** (4), 417-437.
- Volosov, A. G., Khodakovskiy, I. L. y Ryzhenko, B. N. (1972). Equilibria in the system SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at elevated temperatures along the lower three-phase curve. *Geochem. Internatl.*, **9**, 362-377.
- Walker, T. R. (1960). Carbonate replacement of detrital crystalline silicate minerals as a source of authigenic minerals in sedimentary rocks. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **71**, 145-152.
- Watts, N. L. (1980). Quaternary pedogenic calcretes from the Kalahari, Southern Africa: mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimentology*, **27**, 661-686.
- Waugh, B. (1970). Petrology, provenance and silica diagenesis of the Penrith sandstone (lower Permian) of northwest England. *Journal of Sedimentary Petrology*, **40** (4), 1226-1240.
- Weaver C. E. (1967). *The significance of clay minerals in sediments*. Elsevier Publ. Co., Amsterdam. 237 pp.
- Webster, D. M. y Jones, B. F. (1994). Paleoenvironmental implications of lacustrine clay minerals from the Double Lakes Formation, Southern High Plains, Texas. En: *Sedimentology and geochemistry of modern and ancient saline lakes*. Renaut, R. W. y Last, W. M. (Ed.). Special Publication - SEPM (Society for Sedimentary Geology), **50**, 159-172.
- Weill, D. F. y Bottinga, Y. (1970). Thermodynamic analysis of quartz and cristobalite solubilities in water at saturation vapor pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **25** (2), 125-132.
- Wells, N. A. (1983). Carbonate deposition, physical limnology and environmentally controlled chert formation in Paleocene-Eocene Lake Flagstaff, Central Utah. *Sedimentary Geology*, **35**, 263-296.

- Wet, C. B., Mora, C. I., Gore, P. J. y Gierlowski-Kordesch, E. (2002). Deposition and geochemistry of lacustrine and springs carbonates in Mesozoic rift basins, Eastern North America. *SEPM Special Publication*, **73**, 309-325.
- Wheeler, W. H. y Textoris, D. A. (1978). Triassic limestone and chert of playa origin in North Carolina. *Journal of Sedimentary Petrology*, **48** (3), 765-776.
- Whitehouse, F. W. (1940). Studies in the late geological history of Queensland. *Queensland, Univ., Papers, Dept. Geol.*, **2**, 2-22.
- Williams, L. A. y Crerar, D. A. (1985). Silica diagenesis; II, General mechanisms. *Journal of Sedimentary Petrology*, **55** (3), 312-321.
- Williams, L. A., Parks, G. A. y Crerar, D. A. (1985). Silica diagenesis; I, Solubility controls. *Journal of Sedimentary Petrology*, **55** (3), 301-311.
- Wolfbauer, C. A. y Surdam, R. C. (1974). Origin of Nonmarine Dolomite in Eocene Lake Gosiute, Green River Basin, Wyoming. *Geol. Soc. Am. Bulletin*, **85** (11), 1733-1740.
- Woodruff, S. L., House, W. A., Callow, M. E. y Leadbeater, B. S. C. (1999). The effects of biofilms on chemical processes in surficial sediments. *Freshwater Biology*, **41** (1), 73-89. doi:10.1046/j.1365-2427.1999.00387.x.
- Woolnough, W. G. (1927). The duricrust of Australia. *J. Proc. R. Soc. N.S.W.*, **61**, 24-53.
- Wray, R. A. L. (1999). Opal and chalcedony speleothems on quartz sandstones in the Sydney region, southeastern Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, **46** (4), 623-632.
- Wright, V. P. (1989). Terrestrial stromatolites and laminar calcretes; a review. *Sedimentary Geology*, **65** (1-2), 1-13.
- Wright, V. P. y Alonso-Zarza, A. M. (1992). Significado de la composición isotópica ([delta] 18O y [delta] 13C) en paleosuelos carbonatados. Mioceno de la cuenca de Madrid. *Geogaceta*, **11**, 61-63.
- Wright, V. P. y Marriott, S. B. (2007). The dangers of taking mud for granted: lessons from lower Old Red Sandstone dryland river systems of South Wales. *Sedimentary Geology*, **195** (1-2), 91-100.
- Wright, V. P., Platt, N. H. y Wimbledon, W. A. (1988). Biogenic laminar calcretes: evidence of calcified root-mat horizons in Paleosols. *Sedimentology*, **35** (4), 603-620.
- Wright, V. P., Zarza, A. M. A., Sanz, M. E. y Calvo, J. P. (1997). Diagenesis of Late Miocene micritic lacustrine carbonates, Madrid Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, **114** (1-4), 81-95.
- Wright, V. P., Cherns, L. y Hodges, P. (2003). Missing molluscs: Field testing taphonomic loss in the Mesozoic through early large-scale aragonite dissolution. *Geology*, **31** (3), 211-214.
- Yariv S. y Cross, H. (1979). *Geochemistry of colloid systems for earth scientists*. Springer-Verlag, Berlin. 426 pp.
- Yébenes, A., de la Peña J. A. y Ordoñez, S. (1973). Sedimentos dolomíticos para-actuales: la "Tierra Blanca" de la Roda (Albacete). *Estudios Geológicos*, **29**, 343-349.



- Yee, N., Phoenix, V. R., Konhauser, K. O., Benning, L. G. y Ferris, F. G. (2003). The effect of cyanobacteria on silica precipitation at neutral pH; implications for bacterial silicification in geothermal hot springs. *Chemical Geology*, 199 (1-2), 83-90.
- Zaaboub, N., Abdeljaouad, S. y Lopez-Galindo, A. (2005). Origin of fibrous clays in Tunisian Paleogene continental deposits. *Journal of African Earth Sciences*, **43** (5), 491-504.
- Zijlstra, H. J. P. (1987). Early diagenetic silica precipitation, in relation to redox boundaries and bacterial metabolism, in Late Cretaceous chalk of the Maastrichtian type locality. *Geologie en Mijnbouw*, **66** (4), 343-355.
- Zucol, A. F. y Brea, M. (2005). Sistemática de fitolitos, pautas para un sistema clasificatorio. Un caso en estudio en la Formación Alvear (Pleistoceno inferior), Entre Ríos, Argentina. *Ameghiniana*, **42** (4), 685-704. ISSN 0002-7014.



## ANEXO I



Se presentan aquí los datos de mineralogía obtenidos por Difracción de Rayos-X de muestras de distintas secciones estudiadas. En la columna de “MINERALOGÍA” se indica la abreviatura y el porcentaje en peso de cada mineral.

En la columna de “LITOLOGÍA” las mezclas de carbonato y lutitas se ha clasificado como carbonato cuando en contenido en filosilicatos no supera el 10%; como carbonato lutítico cuando los filosilicatos son más del 10% y menos del 35%; como marga cuando los filosilicatos están entre el 35-65%; y lutita cuando superan el 65%. Los ópalos se han considerado como ópalo lutítico cuando contienen más de un 20 % de filosilicatos.

Los datos de “FILOSILICATOS” indicados en **negrita** han sido obtenidos a partir de estudios de arcillas según se describe en el capítulo de metodología. Los datos que no están en negrita han sido obtenidos a partir de muestras de polvo total, por lo que son sólo aproximativos. Se dan cantidades relativas entre los distintos filosilicatos. Los símbolos utilizados son: >>> cuando la diferencia entre el porcentaje de los dos filosilicatos es mayor al 80 % aproximadamente; >> cuando la diferencia es del 40-80 % aproximadamente; > cuando la diferencia es del 10-40 % aproximadamente; y  $\approx$  cuando la diferencia es aproximadamente menor al 10 %.

#### ABREVIATURAS:

Las abreviaturas usadas en los campos de Litología y Mineralogía son: Alf = allofana; An = anhidrita; Ar = aragonito; Ba = baritina; Cel = celestina; Cta = calcita; cuarc. = cuarcítica; Dolom. = dolomítica/o; Dta = dolomita; Esm Di = esmectitas dioctaédricas; Esm Tri = esmectitas trioctaédricas; Filos = filosilicatos; Fto = feldespatos; Ha = halloisita; Ill/Mc = illita/mica; In = indicios (<5%); K = kaolinita; Mg = moganita; Mont = montmorillonita; Nontr. = nontronita; parc. = parcialmente; Pk = paligorskita; silicif. = silicificado/a; Tri = tridimita; Y = yeso; Z = zeolitas.

En los nombres de las muestras se ha utilizado, pospuestas al nombre y número de la muestra, las siguientes abreviaturas: RC = roca caja; Si = silicificación; Bd = blando; D = duro; Bc = blanco; V = verde; M = marrón; N = negro; Cl = claro; O = oscuro; Agr = formando agregados

#### ÍNDICE DE SECCIONES:

1. JADRAQUE .....	312
2. MUDUEX.....	312
3. PALAZUELOS.....	313
4. BRIHUEGA.....	314
5. LOS YESARES .....	315
6. CASA MONTERO.....	315
7. CRUCE M50-R3 .....	316
8. URBANIZACIÓN LOS BERROCALES.....	318
9. CASA BLANCA.....	318
10. M40.....	318
11. SECCIÓN DE CERRO BATALLONES .....	318
12. SECCIÓN DE ESQUIVIAS-MALCOVADESO .....	320

## 1. JADRAQUE

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
JAD-1	Dolomía	Dta 65, Cta 30, Filos 5, Y In	Sp >>> III/Mc
JAD-1 C	Caliza	Cta 60, Dta 30, Filos 5, Q In, Y In, Op-CT In	Sp >>> III/Mc
JAD-2	Dolomía	Dta 75, Op-CT 15, Filos 5, Cta In, Q In, Y In	Sp
JAD-3 Blanco	Marga dolom. opalina	Filos 35, Dta 30, Op-CT 25, Cel 5, Cta In, Y In	Sp
JAD-3-Oscuro	Ópalo lutítico	Op-CT 60, Filos 25, Dta 15, Q In	Sp
JAD-4	Caliza	Cta 85, Dta 5, Filos 5, Y In, Cel In	Sp
JAD-5	Marga dolom.	Filos 45, Dta 20, Cta 20, Cel 10, Q In, Y In	Sp
JAD-5(bis)	Marga dolom.	Filos 35, Dta 35, Cel 15, Cta 10, Q In, Y In	Sp >>> III/Mc
JAD-6	Caliza	Cta 80, Dta 10, Filos 5, Cel 5, Y In	Sp
JAD-7	Caliza	Cta 90, Filos 5, Dta In, Y In, Cel In	Sp
JAD-8	Caliza	Cta 95, Filos 5, Y In	Sp >>> III/Mc
JAD-9	Marga dolom.	Cta 40, Filos 40, Dta 20, Q In, Y In	Sp
JAD-10	Dolomía	Dta 85, Filos 10, Cta 5, Q In, Y In	Sp >>> III/Mc
JAD-11	Dolomía	Dta 80, Cta 15, Filos 5, Y In	
JAD-12	Caliza	Cta 95, Dta In, Filos 5, Y In	
JAD-13	Caliza	Cta 100, Y In	
JAD-14	Caliza	Cta 100, Y In	
JAD-15-A-Bc	Caliza	Cta 100, Q In, Y In	
JAD-15-A-O	Caliza	Cta 100, Q In, Y In	
JAD-15-C-CI	Caliza	Cta 100, Q In, Y In	
JAD-15-C-O	Caliza	Cta 100, Q In, Y In	
JAD-15-D-Si	Sílex	Q 55, Cta 40, Op-CT 5, Filos In, Y In	
JAD-15-D-RC	Caliza	Cta 100, Q In, Y In	
JAD-16	Caliza	Cta 60, Dta 35, Filos In, Q In, Y In	
JAD-17	Caliza	Cta 95, Dta 5, Y In	
JAD-18-RC	Caliza	Cta 90, Op-CT 10, Q In	
JAD-18-Si	Caliza opalina	Cta 55 Op-CT 40, Q In, Y In	
JAD-19	Caliza	Cta 100, Filos In, Y In	
JAD-20	Dolomía opalina	Dta 65, Op-CT 30, Filos In, Y In	
JAD-21	Dolomía lutítica	Dta 65, Filos 30, Q In, Y In	Sp >>> III/Mc
JAD-22	Dolomía	Dta 75, Cta 10, Filos 10, Q In, Y In	Sp >>> III/Mc
JAD-23-BI	Dolomía	Dta 80, Op-CT 10, Filos 5, Cta In, Q In, Y In	Sp
JAD-23-O	Dolomía opalina	Dta 55, Op-CT 35, Filos 10, Cta In, Q In	Sp
JAD-24-A	Dolomía	Dta 75, Cta 15, Filos 5, Y In, Ar In, An In	Sp
JAD-24-B	Dolomía	Dta 75, Cta 15, Filos 5, Q In, Y In	Sp

## 2. MUDUEX

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
MDX-2-A	Caliza	Cta 75, Dta 25, Filos In, Q In	
MDX-2-B	Dolomía	Dta 100	
MDX-3-A	Caliza	Cta 100, Filos In	
MDX-3-B	Caliza	Cta 100, Dta In, Filos In	
MDX-4	Caliza	Cta 100, Dta In, Filos In, Q In	
MDX-6-A	Caliza dolom.	Cta 60, Dta 40, Fto In, Filos In, Q In	
MDX-6-B	Caliza dolom.	Cta 70, Dta 30, Fto In, Filos In, Q In	
MDX-7	Caliza dolom.	Cta 60, Dta 35, Fto In, Filos In, Q In	
MDX-8	Caliza dolom.	Cta 55, Dta 40, Fto In, Filos In, Q In	Sp
MDX-9	Caliza	Cta 85, Dta 15, Q In	
MDX-11	Caliza	Cta 100, Q In, Filos In	
MDX-12	Caliza	Cta 100, Dta In	



MDX-14	Caliza	Cta 100, Q In	
MDX-15	Caliza	Cta 65, Dta 25, Filos 5	Sp >>> III/Mc
MDX-16	Caliza	Cta 100, Dta In, Q In	
MDX-17	Caliza	Cta 95, Q In, Dta In	
MDX-18	Sílex	Q 95, Filos 5	
MDX-19	Caliza dolom.	Cta 60, Dta 40, Q In, Filos In	Sp
MDX-21	Caliza	Cta 90, Dta 10, Q In	
MDX-22	Caliza	Cta 90, Dta 10, Q In	
MDX-23-A	Caliza	Cta 95, Q In, Dta In	
MDX-23-B	Caliza dolom.	Cta 75, Dta 25, Q In	
MDX-24	Caliza	Cta 100, Q In	
MDX-25	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	
MDX-26	Caliza dolom.	Cta 60, Dta 40, Q In, Filos In	
MDX-27	Dolomía lutítica	Dta 70, Cta 15, Filos 15, Q In	
MDX-28	Caliza dolom.	Cta 70, Dta 30, Q In	
MDX-29	Caliza dolom.	Cta 60, Dta 40, Q In, Filos In	
MDX-30	Ópalo	Op-CT 90, Q 10, Filos In	
MDX-31	Dolomía lutítica	Dta 60, Cta 20, Filos 20, Q In	Sp >>> III
MDX-32	Caliza	Cta 90, Dta 10, Q In	
MDX-33	Sílex opalino	Op-CT 40, Q 35, Cta 15, Dta 10, Filos In	
MDX-34-A	Sílex opalino	Q 40, Dta 30, Op-CT 25, Cta 5, Filos In	
MDX-35	Ópalo	Op-CT 75, Q 10, Cta 10, Dta 5, Filos In	
MDX-36	Caliza	Cta 90, Dta 10, Q In, Filos In	
MDX-39	Caliza	Cta 100	

### 3. PALAZUELOS

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
CSY-1	Lutita	Filos 85, Q 10, Dta 5, Fto In	Esm Tri > Sp ≈ Pk ≈ III
CSY-2	Dolomía lutítica	Dta 75, Filos 20, Q In	III/Mc > Sp
CSY-3	Dolomía	Dta 95, Filos In, Q In	
CSY-4	Dolomía	Dta 95, An 5, Filos In, Q In	
CSY-5	Dolomía	Dta 95, Filos In, Q In	
CSY-6	Ópalo	Op-CT 60, Dta 25, Q 10, Cta In, Filos In	
CSY-7	Dolomía	Dta 95, Cta In, Filos In, Q In	
CSY-8	Dolomía	Dta 90, Filos 5, Cta 5, Q In	
CSY-9	Caliza	Cta 70, Dta 30, Filos In, Q In	
CSY-10	Dolomía	Cta 50, Dta 45, Filos In, Q In	
CSY-11	Lutita	Filos 70, Dta 20, Q 5, Cta In, Fto In	Sp >>> Pk
CSY-11-Bc	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	Sp
CSY-12	Caliza	Cta 75, Dta 25, Filos In, Q In	
CSY-13	Dolomía	Dta 80, Filos 10, Cta 10	Sp >>> Pk ≈ III
CSY-14	Caliza	Cta 60, Dta 30, Filos 10,	Sp >> III >> Pk
CSY-15	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
CSY-16	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
CSY-17	Sílex	Q 95, Dta 5	
CSY-18	Sílex	Q 90, Dta 5	
CSY-19	Dolomía cuarc.	Dta 60, Q 35, Filos In, Cta In	
CSY-20	Dolomía	Dta 90, Cta 10	
CSY-21	Dolomía	Dta 95, Cta In, Q In	
CSY-22	Caliza	Cta 95, Dta 5, Filos In	
CSY-24	Dolomía	Dta 95, Filos In, Q In	
CSY-25	Dolomía	Dta 90, Filos In, Cta In, Q In	

CSY-26	Dolomía	Dta 90, Filos 10, Q In, Cta In	Sp
CSY-27	Dolomía	Dta 100, Filos In	
CSP-1	Dolomía	Dta 70, Cta 30, Q In	
CSP-2	Sílex	Q 75, Dta 25, Filos In	
CSP-3	Sílex	Q 85, An 10, Dta 5, Filos In	
CSP-4	Sílex	Q 70, Dta 30, Filos In	Sp
CSP-5	Sílex	Q 80, Dta 20, Filos In	
CSP-7	Caliza dolomítica	Dta 50, Cta 45, Filos 5	K
CSP-9	Lutita	Filos 55, Q 15, Dta 20, Cta 5, An 5, Fto In	<b>Esm Di &gt;&gt; Sp &gt; III</b>
CSP-18	Lutita	Filos 75, Q 15, Dta 5, An 5, Cta In, Fto In	<b>Esm Di &gt;&gt; III &gt; Sp ≈ Pk</b>

## 4. BRIHUEGA

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
BRI-2	Caliza	Cta 90, Filos 5, Q In, Y In	Esm Di >> III/Mc
BRI-4 Verde	Lutita	Filos 85, Q In	<b>Esm Di &gt;&gt; III</b>
BRI-4 Blanco	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In, Y In	
BRI-5	Caliza	Cta 95, Filos 5, Fto In, Y In	
BRI-7 Rojo	Dolomía lutítica	Dta 70, Filos 25, Q In	Esm Di >> III/Mc
BRI-7 Verde	Dolomía lutítica	Dta 70, Filos 15, Cta 10, Q In, Y In	Esm Di >> III/Mc
BRI-7 Blanco	Dolomía	Dta 90, Filos 5, Cta 5, Q In, Y In	Esm Di >> III/Mc
BRI-10 Verde	Lutita	Q 40, Filos 30, Fto 25, Y In	<b>Esm ≈ Sp &gt;&gt; III</b>
BRI-10 Blanco	Dolomía	Dta 95, Filos 5	
BRI-11	Caliza	Cta 95, Q In, Y In	
BRI-12	Sílex	Q 95, Cta In, Filos In	
BRI-13	Caliza	Cta 95, Q In, Y In	
BRI-14	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In, Y In	
BRI-15	Caliza	Cta 95, Q In, Y In	
BRI-16	Sílex	Q 95, Op-CT 5	
LAD-1	Caliza	Cta 100, Q In, Y In	
LAD-2	Sílex	Q 100, Cta In	
LAD-3	Sílex	Q 90, Dta 10	
LAD-4 Oscuro	Sílex	Q 55, Cta 55, Y In	
LAD-4 Blanco	Sílex	Q 95, Cta 5	
LAD-5	Sílex	Q 95, Dta 5	
LAD-6	Sílex	Q 95, Dta 10	
LAD-7 Claro	Dolomía	Dta 70, Q 30, Filos In	
LAD-7 Oscuro	Sílex	Dta 55, Q 45, Y In	
LAD-8	Caliza	Cta 100, Q In	
LAD-9	Sílex	Q 95, Cta 5	
LAD-10	Sílex	Q 95, Cta 5	
LAD-11 A	Sílex	Q 95, Filos In, Dta 5	
LAD-11 B	Sílex	Q 95, Filos In, Cta In	
LAD-12	Sílex	Q 75, Dta 25, Cta In	
LAD-13	Caliza	Cta 95, Filos 5	
LAD-14	Sílex	Q 70, Dta 30	
LAD-15	Sílex	Q 80, Dta 20	
LAD-16	Caliza lutítica	Cta 80, Filos 15, Q 5	Esm Tri >> otros

## 5. LOS YESARES

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA
POZ-1	Sílex	Q 95, Cta In, Y In
POZ-2	Sílex	Q 95, Cta In, Y In
POZ-3	Sílex	Q 95, Cta In, Y In, Filos In
POZ-4	Sílex	Q 95, Cta In, Y In
POZ-5	Sílex	Q 95, Cta In, Y In
POZ-6	Sílex	Q 95, Y In
POZ-7	Arenisca	Cta 55, Q 30, Fto 10, Filos In, Dta In, Y In
CC-1	Sílex	Q 60, Cta 30, Dta In; Y In; Filos In
CC-2	Sílex	Q 95, Cta In, Dta In, Y In
CY-1	Yeso	Q 100
CY-2	Yeso	Y 100, Q In
PISC-3	Sílex	Q 85, Dta 10, Y 5
PISC-4	Yeso	Y 80, Cta 20, Q In

## 6. CASA MONTERO

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
A-1-Bc	Lutita	Filos 95, Fto 5, Q In	Esm Tri >> III > otros
A-1-Agr	Lutita	Filos 95, Fto 5, Q In	Esm Tri >> III > otros
A-2	Lutita	Filos 100, Fto In, Q In	Esm Tri >> III
A-3	Lutita	Filos 100, Fto In, Q In	Esm Tri >> III > otros
A-4	Lutita	Filos 100, Fto In, Q In	Esm Tri >> III ≈ otros
A-5	Lutita	Filos 95, Q 5, Fto In	Esm Tri >>> III
A-6	Lutita	Filos 95, Fto 5, Q In	Esm Tri >>> III
A-7	Lutita	Filos 95, Fto In, Q In	Esm Tri >> III
A-8	Dolomita	Dta 90, Filos 10, Q In	
A-9	Ópalo	Op-CT 85, Q 15	
A-10	Lutita	Filos 90, Z 5, Fto 5, Q In	Esm Tri >> III > K
A-11	Lutita	Filos 100, Fto In, Q In	Esm Tri >> III > otros > K
A-12	Lutita	Filos 80, Cta 5, Dta In, Op-CT In, Fto In, Q In	Esm Tri > III ≈ otros
A-13	Lutita	Filos 95, Cta 5, Fto In, Q In	Esm Tri >> III > otros > K
A-14	Lutita	Filos 100, Cta In, Fto In, Q In	Esm Tri >> III ≈ otros
A-15	Lutita	Filos 100, Op-CT In, Fto In, Q In	Esm Tri >> III ≈ otros
A-16-Cl	Ópalo	Op-CT 95, Filos 5, Q In	
A-16-O	Ópalo	Op-CT 90, Filos 5, Q 5	
A-17	Lutita	Q 40, Filos 35, Fto 25	Esm Tri >> III > K
A-18-Bc	Ópalo	Op-CT 90, Filos 5, Q 5, Fto In	
A-18-V	Lutita	Filos 80, Fto 10, Q 10	Esm Tri >> III
A-19	Ópalo	Op-CT 85, Q 10, Filos In	
A-20	Lutita	Filos 90, Z In, Fto In, Q In	Esm Tri >>> III
A-21	Lutita	Filos 95, Z In, Fto In, Q In	Esm Tri >> III > K
A-22	Dolomita	Dta 90, Cta 5, Filos In, Fto In, Q In	
CE-1	Dolomía	Dta 90, Filos 10, Q In	Esm >> III > K
CE-2	Dolomía.	Dta 95, Filos 5, Q In, Y In	
CE-3	Lutita	Filos 95, Q In, Y In, Fto In	Esm (Tri > Di) >> III > K
CE-4	Lutita	Filos 95, Q In, Y In, Fto In	Esm (Tri >> Di) >> III ≈ K
CE-6-Cl	Dolomía	Dta 100, Q In, Filos In	
CE-7	Dolomía	Dta 85, Cta 10, Filos In, Q In	

CE-8	Sílex	Q 100	
CE-9A	Marga	Cta 50, Filos 50, Q In, Y In	<b>Esm</b>
CE-9B	Lutita	Filos 90, Cta 10, Q In, Y In	<b>Esm Tri &gt;&gt;&gt; III</b>
CE-10	Dolomía	Dta 90, Filos 10 Q In	
CE-11	Dolomía	Dta 75, Filos 25, Q In, Y In	<b>Esm Tri &gt;&gt;&gt; III</b>
CMO-3	Sílex	Q 100	
S-0	Sílex	Q 100, Mg In	
S-1	Lutita	Filos 90, Q 5, Fto 5, Y In	<b>Esm (Tri &gt;&gt; Di) &gt;&gt; III &gt; K</b>
S-2	Dolomía	Dta 70, Cta 25, Filos 5, Q In	<b>Esm &gt;&gt; III</b>
S-3	Lutita	Filos 90, Q 10, Fto In, Y In	<b>Esm Tri &gt;&gt;&gt; III ≈ Pk</b>
S-4 Claro	Sílex	Q 100	
S-4 Oscuro	Sílex	Q 100, Mg In	
S-5	Dolomía	Dta 100, Q In, Filos In	
S-6	Dolomía	Dta 100	
Z-1	Lutita	Filos 90, Q 5, Y In, Fto In	<b>Esm (Tri &gt; Di) &gt;&gt; III ≈ K</b>
Z-2	Lutita	Filos 85, Fto 5, Q In, Y In	<b>Esm Tri &gt; III ≈ otros</b>
Z-2-Cl	Lutita	Filos 85, Fto In, Q In	
Z-2-O	Lutita	Filos 85, Fto In, Q In	
Z-3	Dolomía Lutít.	Dta 65, Filos 30, Q In, Y In	<b>Esm Tri &gt;&gt; III</b>
Z-3-Cl	Dolomía Lutít.	Dta 80, Filos 15, Q 5	Esm >> III
Z-3-O	Lutita	Filos 85, Dta 15, Q In, Op-CT In	Esm >> III
Z-4	Lutita	Filos 90, Q 5, Fto 5, y In	<b>Esm (Tri &gt; Di) &gt;&gt;&gt; III &gt; K</b>
Z-5	Lutita	Filos 95, Q 5, Fto In	<b>Esm (Tri &gt;&gt; Di) &gt;&gt;&gt; III ≈ K</b>
Z-6	Dolomía Lutít.	Dta 65, Filos 30, Q In, Y In	Esm ≈ III
Z-7	Dolomía	Dta 55, Filos 30, Cta 10, Q In, Y In	Esm ≈ III
Z-8	Lutita	Filos 90, Q 5, Dta 5, Fto In, Y In	<b>Esm Tri &gt;&gt; K &gt; III</b>
Z-9	Lutita	Filos 85, Q 10, Fto 5, Y In	<b>Esm (Tri ≈ Di) &gt;&gt;&gt; otros</b>
Z-10-A-Cl	Sílex	Q 80, Op-CT 10, Filos 10, Y In, An In	Esm
Z-10-A-O	Sílex opalino	Q 80, Op-CT 20, An In	
Z-10-B	Sílex opalino	Q 70, Op-CT 30, An In	
Z-11	Sílex opalino	Q 90, Op-CT 10	
Z-12-Cl	Ópalo	Op-CT 85, Filos 10, Q In, Fto In, An In	
Z-12-O	Ópalo	Op-CT 85, Filos 10, Q 5, An In	
Z-13	Ópalo	Op-CT 90, Q 5, Filos 5	
Z-14	Sílex opalino	Q 65, Op-CT 35, Filos In	
Z-15	Lutita	Filos 90, Z 5, Q In, Fto In	<b>Esm Tri &gt;&gt;&gt; otros</b>
Z-16	Lutita	Filos 85, Q 5, Dta 5, Fto 5, Y In	<b>Esm Tri</b>
Z-17	Lutita	Filos 95, Q In, Fto In	
Z-18-Cl	Ópalo	Op-CT 95, Q 5, Filos 5	
Z-18-O	Sílex opalino	Op-CT 60, Q 40, An In	
Z-19	Sílex opalino	Op-CT 50, Q 45, An 5	
Z-20-Cl	Ópalo	Op-CT 95, Filos 5, Q In	
Z-20-O	Sílex opalino	Q 70, Op-CT 30, Filos In	

## 7. CRUCE M50-R3

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
M50-2-Bc	Caliza	Cta 100, Q In	
M50-2-M	Lutita	Filos 65, Q 20, Cta 10, Fto 5	<b>Esm Tri &gt;&gt; Sp ≈ Pk ≈ III</b>
M50-3	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	
M50-5	Caliza	Cta 95, Filos In, Op-CT In, Q In	

M50-7	Lutita	Filos 70, Fto 15, Q 15	<b>Esm Tri &gt;&gt; III</b>
M50-9	Lutita	Filos 85, Q 10 Fto 5	Esm Tri
M50-10	Lutita	Filos 95, Q In Fto In	<b>Esm Tri &gt;&gt;&gt; III</b>
M50-12-RC	Lutita	Filos 80, Q 20	<b>Esm Tri &gt;&gt;&gt; III</b>
M50-12-Si	Sílex	Q 100	
M50-13 Bd	Lutita	Filos 95, Q 5,	<b>Esm Tri &gt;&gt; III</b>
M50-13-D	Dolomía	Dta 95, Filos In, Q In, Y In	
M50-15	Lutita	Filos 85, Op-CT 5, Q 5, Mor 5,Fto In	
M50-16-Bc	Lutita	Filos100, Q In	Esm >> otros
M50-16-M	Lutita	Filos 95, Q 5,	Esm >> otros
M50-18	Lutita	Filos 95, Cta 5 Qtz In, Fto In	Esm Tri >> III/Mc, otros
M50-19-Bc	Zeolita	Z 60, Filos 40, Q In, Fto In	Esm Di>Esm Tri>III/Mc>otros
M50-20	Lutita	Filos 80, Z 10, Q 5, Fto 5	Esm Di >> III/Mc
M50-21-Bc	Lutita	Filos 100, Q In Fto In	<b>Esm Tri</b>
M50-21-M	Lutita	Filos 95, Fto 5, Q In	<b>Esm Tri &gt;&gt;&gt; III</b>
M50-21-V	Lutita	Filos 95, Q 5, Fto In	<b>Esm Tri &gt;&gt; Esm Di &gt; III</b>
M50-24-RC	Lutita	Filos 95, Q 5, Fto In	Esm Tri>Esm Di>III/Mc, otros
M50-24-Si	Ópalo	Op- CT 95, Filos 5, Q In	
M50-25-RC-V	Lutita	Filos 90, Y In, Q In, Fto In	<b>Esm (Di &gt; Tri) &gt;&gt; III, Pk</b>
M50-25-RC-Bc	Ópalo	Op-A 80, Filos 15, Q 5	
M50-25-NOD	Lutita	Op-A 95, Y 5, Filos In	
M50-27-Si	Ópalo lutítico	Op-CT 55, Filos 40, Q 5	
M50-27-RC	Lutita	Filos 95, Q 5	<b>Esm (Di &gt; Tri) &gt;&gt; III</b>
M50-31-Bc	Lutita	Filos 90, Q 10, Fto In	Esm (Tri >> Di) > III/Mc, Pk
M50-31-M	Lutita	Filos 100, Q In	<b>Esm Tri</b>
M50-32	Dolomía	Dta 70, Filos 30, Q In	Esm >> III/Mc > Pk
M50-33-RC	Ópalo lutítico	Op-CT 70, Filos 30, Q In	Esm Tri >>> otros
M50-34-RC	Lutita opalina	Filos 60,Op-CT 30,Q 5,Fto In,Z In,Cta In	Esm Tri >>> III/Mc, Pk
M50-34-Si	Ópalo lutítico	Op-CT 60, Filos 30, Q 10	Esm Tri ≈ Sp
M50-36	Dolomía	Dta 95, Filos In, Q In	
M50-39-RC	Lutita	Filos 100, Q In	Esm Tri >> III/Mc, Sp
M50-40-RC	Lutita	Filos 85, Q 10, Dta 5, Op-CT In	Esm Tri >> III/Mc, Pk, otros
M50-42	Caliza	Cta 100, Filos In	
M50-43	Sílex	Q 100, Filos In	
M50-44-Bc	Dolomía	Dta 75, Cta 10, Filos 10, Q 5	Esm Tri >> III/Mc
M50-44-V	Caliza	Cta 95 Filos 5, Q In	Esm Tri >> III/Mc
M50-45	Caliza	Cta 85, Dta 5, Q 5 Filos 5	Esm Tri >> III/Mc
M50-46	Lutita	Filos 60,Op-CT 30,Q 5,Y 5,Fto In,Z In,Cta In	<b>Esm Tri &gt;&gt; III</b>
M50-48	Sílex	Q 100	
M50-49	Lutita	Filos 90, Q 10	<b>Esm Tri &gt;&gt; Pk &gt; III</b>
M50-50	Lutita	Filos 90, Z 5, Q 5, Fto In	Esm Tri >> Sp > III/Mc
M50-52	Sílex opalino	Op-CT 50, Q 50, Sp In	
M50-53-Bc	Ópalo	Op-CT 60, Q 20, Filos 20, Fto In, Z In	Esm Tri >> Esm Di, otros
M50-53-M	Lutita	Filos 60, Q 30, Fto 10	<b>Esm Tri &gt;&gt; otros</b>
M50-54-RC	Ópalo	Op-CT 80, Filos 20	Esm, Sp, otros
M50-54-Si	Ópalo	Op-CT 95, Filos 5, Fto In	
M50-54-Si-V	Ópalo	Op-CT 90, Filos 5, Q 5	
M50-55-RC	Lutita	Filos 80, Q 20	<b>Sp &gt; Esm &gt; III</b>
M50-55-Si	Sílex	Q 100, Filos In	
M50-56 RC	Lutita	Filos 80, Q 20	<b>III &gt; Esm</b>
M50-56 Si	Sílex	Q 95, Filos 5	III
M50-57 RC	Caliza lutítica	Cta 50, Filos 30, Q 20	Sp, Pk, III, Esm
M50-57 Si	Sílex	Q 100, Filos In, Cta In	

M50-58	Sílex	Q 100, Filos In	
M50-59-RC	Lutita	Filos 85, Q 10, Cta 5	Esm >>> III
M50-59-Bc	Caliza	Cta 90, Filos 5, Q 5	
M50-61	Ópalo	Op-A 100	
M50-62-Bc	Ópalo	Op-A 100, Q In	
M50-64-RC	Ópalo lutítico	Op-CT 60, Filos 25, Ba 10, Q 5, Fto In	Esm, Sp, Pk, III
M50-68	Ópalo	Op-CT 90, Filos 5, Q 5	
M50-69 Si	Ópalo	Op-CT 100, Filos In, Q In, Y In	
M50-70-2	Lutita	Filos 60, Cta 30, Q 5, Op-A 5	
M50-70-2 BIS	Lutita	Filos 85, Fto 10, Q 5	Esm Tri >> III, Pk, Sp
M50-71	Lutita	Filos 60, Fto 25, Q 15	Esm Tri >> III, Pk, Sp
M50-71-Bc	Ópalo	Op-A 90, Filos 10	
M50-72-Bc	Ópalo	Op-A 85, Filos 10, Q 5 Fto In	
M50-78	Sílex	Q 100, Filos In	
M50-79 Ext	Dolomía	Dta 100, Filos In	
M50-79 Int	Dolomía	Dta 100, Cta In, Filos In	
M50-80	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	

## 8. URBANIZACIÓN LOS BERROCALES

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
UB-2-RC	Lutita opalina	Op-CT 40, Filos 30, Fto 15, Q 10, Y In	Esm Di, III/Mc, Sp, Pk
UB-2-Si	Ópalo	Op-CT 90, Filos 5, Q 5, Fto In, Y In	
UB-3-RC	Ópalo lutítico	Op-CT 50, Filos 30, q 10, Fto 10, Cta In, Y In	Esm Di, III/Mc
UB-3-Si	Ópalo	Op-CT 85, Filos 10, Q 5, Fto In	
UB-6	Dolomía	Dta 85, Q 15, Y In	
UB-7	Dolomía opalina	Dta 35, Q 30, Op 20, Filos 15	Sp, III/Mc

## 9. CASA BLANCA

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
CBC-1	Arena lutítica	Fto 40, Q 30, Filos 30	Sp >>> III/Mc
CBC-2	Lutita	Filos 55, Fto 30, Q 15	Sp >>> III/Mc
CBC-3	Ópalo lutítico	Op-CT 55, Filos 30, Q 15	Sp >>> III/Mc

## 10. M40

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
SF-1	Arcosa	Fto 70, Q 20, Filos 10	III/Mc
SF-2	Lutita opalina	Op-CT 40, Filos 30, Fto 15, Q 15, Y In	Sp > III/Mc ≈ Esm
SF-3	Lutita opalina	Filos 70, Op-CT 25, Fto 15, Q 15	Esm > Pk ≈ III/Mc ≈ Sp
SF-4	Ópalo	Op-CT 80, Q 15, Y In, Filos In	
SF-5	Lutita opalina	Filos 35, Op-CT 30, Q 20, Cta 15	Sp >>> Pk
SF-6	Ópalo	Op 60, Filos 15, Fto 15, Q 10, Y In	Pk, III/Mc, Sp
SF-7	Lutita opalina	Filos 65, Op-CT 20, Fto 10, Q 10	Sp >> III/Mc

## 11. SECCIÓN DE CERRO BATALLONES

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
BAT-1	Caliza	Cta 85, Q 10, Filos 5	Sp
BAT-2-CI	Caliza	Cta 90, Op-CT 10, Filos In, Q In	
BAT-2-Os	Caliza opalina	Cta 60, Op-CT 30, Filos 5, Q In	Sp >>> III/Mc
BAT-3-Os	Marga opalina	Op-CT 35, Cta 30, Filos 30, Q 5	Sp
BAT-3-CI	Caliza	Cta 70, Filos 15, Op-CT 10, Q In	Sp
BAT-4	Lutita	Filos 90, Q 10	Sp >>> otros



BAT-5	Lutita	Filos 90, Q 10	Sp >>> otros
BAT-6	Lutita	Filos 90, Cta 5, Fto 5, Q In	Sp
BAT-7	Lutita	Filos 100	Sp
BAT-8-RC	Lutita	Filos 90, Cta 5, Q 5	Sp
BAT-8-Si	Ópalo lutítico	Op-CT 50, Filos 35, Q 10, Y 5, Cta In	Sp >>> otros
BAT-9	Lutita	Filos 100	Sp
BAT-10	Lutita	Filos 100	Sp
BAT-11-RC	Caliza	Cta 90, Filos 10	
BAT-11-Si	Ópalo lutítico	Op.-CT 65, Filos 35, Q In, Cta In	Sp >>> III/Mc
BAT-12-RC	Lutita	Filos 95 Op-CT 5, Q In, Cta In	Sp >>> Esm
BAT-12-Si	Ópalo	Op-CT 80, Filos 15, Q 5, Cta In	Sp >>> Esm
BAT-13-Os	Lutita	Filos 95, Fto In, Q In	Sp
BAT-13-CI	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In, Fto In	
BAT-15	Marga	Filos 55, Cta 45	Sp
BAT-16-Os	Lutita	Filos 100	Sp
BAT-16-CI	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	Sp
BAT-17	Lutita	Filos 80, Q 15, Fto 5, Op-CT In	Sp >> otros
BAT-18	Lutita	Filos 90, Cta 5, Q 5	Sp >>> otros
BAT-19	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-20-Si-Bc	Caliza	Cta 85, Op-CT 10, Filos 5, Q In	
BAT-20-Si-V	Ópalo	Op-CT 90, Filos 10, Cta In, Q In, Y In	
BAT-20-RC-Bc	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
BAT-20-RC-V	Lutita opalina	Filos 40, Op-CT 35, Cta 20, Q 5	Sp >>> otros
BAT-21	Lutita	Filos 80, Cta 15, Q 5, Fto In	Sp >>> otros
BAT-22	Ópalo	Op-CT 85, Filos 15, Q In, Cta In	Sp >>> otros
BAT-23	Lutita opalina	Filos 70, Op CT 25 Q 5, Cta In	Sp >>> otros
BAT-24	Marga	Cta 50, Filos 40, Q 10	Sp > Pk > otros
BAT-25-RC	Caliza	Cta 80, Op-CT 10, Filos 5, Q 5	
BAT-25-Si	Ópalo lutítico	Op-CT 70, Filos 25, Q 5, Cta In, Y In	Sp > Pk > otros
BAT-26	Caliza	Cta 95, Op-CT In, Filos In, Q In	
BAT-27	Caliza	Cta 55, Filos 30, Q 10, Fto 5	Sp >> III
BAT-28-RC	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-28-Si	Caliza cuarc.	Q 40, Cta 30, Op-CT 15, Filos 5	
BAT-29	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
BAT-30-Si-Os	Caliza opalina	Cta 65, Op-CT 25, Filos 10, Q In	Sp >> III/Mc
BAT-30-Si-CI	Caliza opalina	Cta 65, Op-CT 20, Filos 5, Q 10	
BAT-30-RC	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-31	Caliza	Cta 75, Filos 20, Q In, Fto In, Y In	Sp ≈ otros
BAT-33	Caliza	Cta 75, Filos 15, Q 5, Fto 5	Sp >> III/Mc
BAT-37	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-37-RC-M	Lutita opalina	Filos 60, Op-CT 15, Fto 10, Q 10, Y 5	Sp > Pk > III/Mc
BAT-38	Lutita	Filos 75, Fto 10, Q 10, Y 5	Sp > Pk > III/Mc ≈ Esm Di
BAT-39	Lutita	Filos 80, Fto 10, Q 10	Sp > Pk > III/Mc ≈ Esm Di
BAT-41-M		Filos 60, Op-Ct 20, Fto 10, Q 5, Y 5	Pk >> Sp >> III/Mc
BAT-46	Lutita	Filos 80, Q 10, Cta 10	Esm Di >> K ≈ Pk > III/Mc
BAT-48-D	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-49	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
BAT-53-Bc	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
BAT-57-RC	Caliza	Cta 95, Op-Ct In, Filos In, Q In	
BAT-57-Si	Lutita opalina	Filos 65, Op-CT 10, Q 10, Fto 10, Y 5	Esm Di >> III/Mc > Sp ≈ Pk
BAT-58	Caliza	Cta 95, Filos In, Fto In, Q In	Sp
BAT-61	Dolomía	Dta 80, Filos 15, Y In, Q In	Sp > III/Mc
BAT-62	Dolomía	Dta 95, Cta 5, Filos In	

BAT-62 bis	Dolomía	Dta 85, Cta 5, Filos 5, Q In	
BAT-66	Caliza	Cta 90, Filos 5, Q In	
BAT-67	Lutita	Filos 75, Fto 10, Q 10, Y 5	Esm (Tri $\approx$ Di) > Sp > Pk > III/Mc
BAT-68	Dolomía	Dta 55, Cta 30, Filos 10, Fto 5, Q In	Sp >> III/Mc
BAT-69-BIS	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-71-M	Lutita	Filos 70, Op-CT 20 Q 10, Fto 10	Sp > Pk > III/Mc
BAT-73-RC	Caliza	Cta 70, Filos 25, Q In	Sp > Pk > III/Mc
BAT-73-Si	Ópalo lutítico	Op-CT 60, Filos 30, Q 5, Fto In	Sp >> Pk > III/Mc
BAT-74-Si	Sílex opalino	Q 35, Cta 35, Op-CT 25, Filos 5, Y In	Pk
BAT-78	Caliza	Cta 90, Filos In, Q In	
BAT-79-V	Lutita cuarc.	Filos 80, Q 15, Op-CT 5	Esm Di > Sp $\approx$ Pk > III/Mc
BAT-84	Lutita	Filos 45, Q 25, Fto 20, Cta 10	Pk > Sp > otros
BAT-86-D	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-86-Bc	Arena carbt.	Cta 35, Q 25, Fto 20, Filos 10, Y 5	Sp $\approx$ III/Mc
BAT-86-V	Arena lutítica	Fto 45, Q 30, Filos 25	Esm (Di > Tri) > III/Mc
BAT-87	Dolomía	Dta 95, Filos In, Q In	
BAT-89-D	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-90	Dolomía	Dta 100, Filos In	
BAT-91	Lutita	Filos 70, Dta 15, Q 10, Y 5	Sp >> Pk $\approx$ III/Mc
BAT-94-Bc	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
BAT-96-Bc	Caliza	Cta 95, Filos, Q In	
BAT-97	Lutita	Filos 65, Cta 15, Fto 10, Q 10	Sp $\approx$ Esm Di > Pk > III/Mc

## 12. SECCIÓN DE ESQUIVIAS-MALCOVADESO

MUESTRA	LITOLOGÍA	MINERALOGÍA	FILOSILICATOS
ESQ-1-Cta	Cta incuida en lutita	Cta 95, Filos 5, Q In	
ESQ-2	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In, Y In	
ESQ-3-V	Lutita	Filos 75, Fto 15, Q 10, Op In	<b>Pk &gt;&gt; otros</b>
ESQ-3-Bc	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
ESQ-4	Caliza	Cta 100, Fto In, Q In	
ESQ-9	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	
ESQ-10	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	Sp, Pk, III/Mc
ESQ-11-RC	Caliza	Cta 100	
ESQ-11-Bc	Sílex opalino	Q 75, Op-CT 15, Cta 10	
ESQ-11-Si	Sílex	Q 95, Cta 5, Op-CT In	
ESQ-13	Marga	Cta 55, Filos 35, Q 5, Fto 5	Esm, III/Mc, Sp, Pk
ESQ-15	Diatomita	Filos 40, Op-CT/Op-A' 40, Fto 15, Q 5	
ESQ-16	Lutita silíceas	Filos 50, Fto 25; Q 15, Op 10, Cta In	<b>Esm Di &gt; III <math>\approx</math> Pk</b>
ESQ-17-Bd	Lutita	Fto 40, Filos 40, Q 20	Allofana? Amorfos?
ESQ-17-D	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
ESQ-28	Lutita opalina	Filos 75, Op-CT 20, Q 5	<b>Sp &gt;&gt;&gt; otros; allofana?</b>
ESQ-29-RC	Lutita opalina	Filos 75, Op-CT 20, Q 5, Y In	Sp > otros
ESQ-31-RC	Lutita opalina	Filos 75, OpCT 10, Q 10, Fto 5, Cta In, Y In	<b>Pk &gt;&gt;&gt; Sp <math>\approx</math> III</b>
ESQ-32	Lutita opalina	Filos 50, Op-CT 35, Fto 10, Q 5, Y In	<b>Pk &gt;&gt;&gt; III</b>
ESQ-34-RC	Ópalo lutítico	Op-CT 60, Filos 35, Q In, Fto In, Y In	Pk
ESQ-35-M	Caliza	Cta 85, Filos 10, Q 5, Op In	Pk >> III/Mc
ESQ-37-D	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
ESQ-38-D	Caliza	Cta 90, Filos 5, Q 5	
ESQ-40-RC	Marga	Cta 55, Filos 40, Q 5, Y In	Pk >> Esm $\approx$ Sp $\approx$ III/Mc
ESQ-40-Si	Lutita opalina	Filos 50, Op-CT 45, Q 5	Sp $\approx$ Pk > III/Mc
ESQ-41	Marga	Cta 55, Filos 30, Op-CT 10, Op-A' 5, Q 5	Pk $\approx$ Sp $\approx$ III/Mc
ESQ-42-RC	Marga	Cta 45, Filos 40, Fto 10, Q 5, Y In	Pk > Sp > III/Mc
ESQ-42-Si	Lutita opalina	Filos 35, Op-CT 35, Fto 15, Q 10, Y 5	Pk >> III/Mc

ESQ-43	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	
ESQ-44-RC	Caliza	Cta 85, Filos 15, Q In	Pk > Sp > III/Mc
ESQ-44-Si	Ópalo	Op-CT 65, Filos 20, Q 10, Cta 5	Sp > Pk ≈ III/Mc
ESQ-45	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	Sp
ESQ-46	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	Sp ≈ Pk
ESQ-47-RC	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	Pk ≈ III/Mc
ESQ-48-RC	Caliza	Cta 90, Filos 5, Q 5	Pk
ESQ-49-RC	Caliza	Cta 90, Filos 5, Fto 5, Q In	Pk
ESQ-49-Si	Ópalo	Op-CT 65, Filos 15, Cta 10, Fto 5, Q 5	Pk
ESQ-50-RC	Lutita opalina	Filos 40, Op-CT 25, Cta 15, Fto 10, Q10	Pk
ESQ-51	Dolomía	Dta 55, Cta 25, Filos 25, Q In, Y In	Esm > III/Mc > otros
ESQ-52	Lutita	Filos 80, Fto 10, Q 10	Sp>Esm(Tri>Di)>III/Mc>Pk
ESQ-53	Caliza	Cta 95, Filos 5	
ESQ-55-V	Lutita opalina	Filos 65, Op-CT 15, Fto 10, Q 10	Esm Di >> Pk > III/Mc
ESQ-56	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	
ESQ-57	Caliza	Cta 95, Filos In, Q In	
ESQ-63-RC	Caliza	Cta 90, Filos 5, Y 5	Pk
ESQ-63-Si-V	Ópalo lutítico	Op-CT 40, Filos 35, Cta 10, Fto 10, Q 5	Pk >> Sp
ESQ-65	Caliza	Cta 100, Filos In, Q In	
ESQ-66-V	Lutita opalina	Filos 60, Fto 15, Op-CT 10, Q 10, Y 5	<b>Esm Di &gt;&gt; III</b>
ESQ-67	Caliza	Cta 95, Filos 5, Q In	
ESQ-68	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	
ESQ-69-Bc	Caliza	Cta 95, Filos In, Y In	
ESQ-69-V	Lutita	Filos 90, Q 10	Sp
ESQ-70-RC	Lutita	Filos 75, Fto 20, Q 5	Pk > Sp
ESQ-70-Si	Ópalo lutítico	Op-CT 50, Filos 30, Y 10, Fto 5, Q In, Cta In	Pk ≈ Sp
ESQ-76	Caliza	Cta 100, Filos In, Q In	
ESQ-79	Caliza	Cta 75, Ar 10, Filos 10, Q 5	
ESQ-80	Marga	Cta 60, Filos 30, Q 5, Y 5, Fto In	Esm Di ≈ Pk ≈ Sp
ESQ-87-V	Lutita	Filos 55, Cta 30, Q 10, Fto 5, Y In	
ESQ-87-Bc	Lutita	Filos 55, Cta 20, Fto 15, Q 10	<b>Pk &gt;&gt; Sp &gt; Esm</b>
ESQ-91	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	Sp ≈ III/Mc
ESQ-102-V	Caliza	Cta 50, Filos 30, Q 10, Fto 10	Pk ≈ otros
ESQ-102-Bc	Caliza	Cta 85, Filos 10, Q 5	
ESQ-102-N	Lutita opalina	Filos 50, OpCT 25, Fto 10, Q 10, Cta In, Y In	Pk 80,
ESQ-103-V	Caliza	Cta 90, Filos 5, Fto 5, Q In	
ESQ-104	Caliza	Cta 90, Filos 10, Q In	
ESQ-105-V	Lutita	Filos 65, Fto 10, Cta 10, Q 10, Op-CT 5	<b>Esm, III, Sp, Pk</b>
ESQ-105-Bc	Dolomía	Dta 65, Filos 20, Cta 10, Fto 5, Q In	Esm ≈ Pk ≈ Sp
ESQ-110-VC	Caliza	Cta 65, Filos 20, Q 10, Fto 5, Y In	Pk > Otros
ESQ-110-VO	Lutita	Filos 55, Cta 20, Q 15, Fto 10	<b>Sp ≈ Pk &gt;&gt; III</b>
ESQ-111-Inf	Lutita	Filos 100	Pk
ESQ-111-Sup	Lutita	Filos 100	Pk

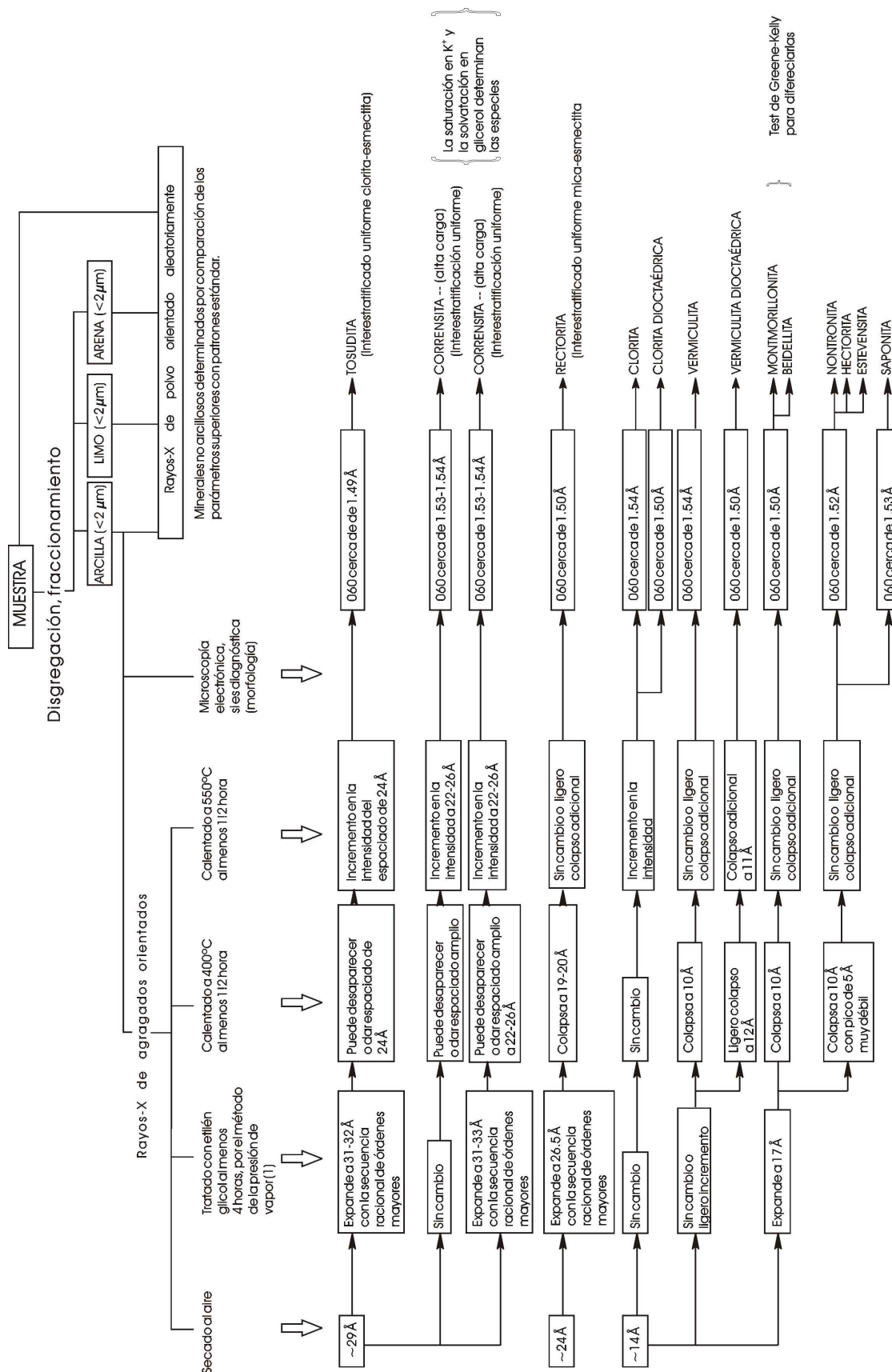


## ANEXO II

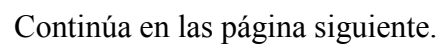




Diagrama de flujo para la identificación de minerales de la arcilla mediante agregados orientados en estudios de DRX. Modificado de Starkey et al. (1984):



Continúa en las páginas siguientes.







## ANEXO III





## Uncorrected SHRIMP data. SAMPLE: PEL-5

Spot 238cps	+/-	U (ppm)	204Pb/206Pb	+/-	207Pb/206Pb	+/-	208Pb/206Pb	+/-
1	6900,41333	16,6138951	158,904164	0,00070999	0,77698737	0,00333858	1,94505329	0,00793357
2	5325,98667	14,5961487	122,647937	0,00056535	0,75441971	0,00282352	1,94447799	0,00685839
3	6406,72667	16,0086296	147,535444	0,00093984	0,72331385	0,00412214	1,70163757	0,00931845
4	2609,5	10,2172469	60,0921128	0,00353597	0,77024349	0,0150033	1,77746319	0,03334415
5	6822,92	16,5206457	157,119632	0,00101179	0,78845513	0,00488253	2,04387169	0,01192566
6	7344,68667	17,1404382	169,134984	0,00104511	0,77183973	0,00486416	1,94938937	0,01163536
7	2424,85333	9,84928649	55,8400307	0,00388906	0,77602541	0,01645411	1,82044137	0,03699076
8	6935,26667	16,6559486	159,706774	0,00080164	0,75469974	0,00381152	1,83254738	0,00883711
9	9788,94667	19,7881671	225,421915	0,00130194	0,06481768	0,00316348	0,04233622	0,00356637
10	7929,48667	17,8097863	182,601881	0,00197635	0,22533207	0,00660576	0,45275142	0,01306911
11	7577,06	17,409664	174,486126	0,00071561	0,77206063	0,00346576	1,93369306	0,00823628
12	8281,66	18,200956	190,711802	0,00126432	0,67198234	0,00579468	1,49174611	0,01251594
13	9423,17333	19,4147825	216,99881	0,00187728	0,2624959	0,00668363	0,5008194	0,01288371
14	8731,67333	18,6889926	201,074803	0,00196493	0,18810613	0,00587754	0,35690759	0,01116618
15	8156,26	18,0626871	187,824064	0,00142729	0,68236702	0,00603143	1,66269753	0,01397968
16	7949,62667	17,8323626	183,065669	0,00043422	0,14350847	0,00548034	0,21026921	0,00901377
17	9390,71333	19,3813874	216,251315	0,00137024	0,71425272	0,00635464	1,77853046	0,01499458
18	9463,90667	19,4567783	217,936826	0,00433333	0,20629167	0,00587455	0,41091667	0,01154962
		media	168,186349					

## Activity ratios. SAMPLE: PEL-5

## com Pb uncorrected

Spot	230/238act	+/-	234/238act	+/-	30/8-4/8 correl	6/38-unc	+/-
1	0,76793977	0,16075549	0,97069709	0,16463586	0,19983574	0,04728303	0,00041189
2	0,683817	0,20642126	0,89178605	0,21814438	0,300941	0,07673224	0,00034838
3	0,82530693	0,18454448	1,00747857	0,18915421	0,24610573	0,02920661	0,00019165
4	0,1423486	0,42704665	1,21342291	0,47596733	0,42489563	0,00594725	8,7055E-05
5	0,5888063	0,20825246	0,55333426	0,20115802	0,37632186	0,0222159	0,00014675
6	1,0031416	0,16845829	0,79591027	0,16077399	0,22782191	0,01898726	0,00012765
7	7,204E-07	0,44278154	0,40179142	0,50224192	0,49893742	0,00508187	8,6447E-05
8	0,737258	0,18073728	0,9131378	0,18914339	0,28853905	0,03246875	0,00016011
9	0,60864253	0,14539614	0,64693928	0,14721136	0,3176722	0,00190018	2,4547E-05
10	0,85540564	0,16312652	0,86008049	0,16399614	0,2543088	0,00190241	2,7167E-05
11	0,73794017	0,190589	0,93223072	0,19554753	0,31824314	0,03800504	0,000193
12	0,67135383	0,15776371	0,94114972	0,15975562	0,25180787	0,01082458	0,00013618
13	1,01839667	0,15317169	1,07269697	0,14566353	0,17776915	0,00201975	3,3115E-05
14	0,86624208	0,1757612	0,72527383	0,15656882	0,28498867	0,00197143	3,5005E-05
15	0,66431077	0,1648672	1,09000362	0,176057	0,26849859	0,01010751	0,00010069
16	0,83051276	0,16326659	0,85790152	0,15921831	0,24471539	0,00174248	2,7866E-05
17	0,73734799	0,1594389	0,86890513	0,14730741	0,25242438	0,00911344	0,00016424
18	0,90348736	0,1650554	0,86218507	0,14729662	0,24289619	0,00204472	3,947E-05

## 204 corrected data

Spot f4	+/-	6/38-4true	+/-	Age6/38	+/-	207/206-4	+/-	7/35-4	+/-	7/35-6/38 correct	7/35-4 age	+/-
1	0,94998853	0,04635917	0,00236469	0,00219256	15,2258013	14,1174916	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2	0,80950852	0,03929783	0,01461684	0,0030186	93,5441808	19,3182858	0,40943772	0,19168287	0,8251683	0,9772825	610,92776	306,621989
3	0,972701	0,04875729	0,00079731	0,0014243	5,13775081	9,17798015	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4	0,91780667	0,07883301	0,00048882	0,00047015	3,15039428	3,03001313	0,04044408	0,88400742	0,00272589	0,7724103	2,764062	65,1637817
5	0,89804874	0,04605536	0,00226494	0,00102417	14,58422258	6,59476966	0,37317439	0,41089497	0,11653856	0,9153543	111,92905	165,65572
6	0,94972214	0,04851587	0,00095464	0,00092159	6,15105994	5,93810715	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7	0,84630437	0,08280026	0,00078106	0,00042321	5,03308032	2,7271327	0,44798593	0,31372521	0,04824484	0,8375651	47,841989	64,2955318
8	0,88337068	0,04393902	0,00378681	0,00142778	24,36522257	9,18670753	0,14194713	0,40034644	0,07411415	0,8107525	72,596107	233,490317
9	4,3345E-08	0,02434896	0,00190018	5,3879E-05	12,2377457	0,34699392	0,06481764	0,01827332	0,01698205	0,00568577	17,098506	5,67683411
10	0,17743905	0,03788143	0,00156485	7,7633E-05	10,0797853	0,50006069	0,09368789	0,03545078	0,02021424	0,00952071	20,320498	9,47562506
11	0,87948218	0,0432435	0,00458029	0,00164464	29,4590004	10,5778073	0,30838025	0,34830314	0,19475128	0,29656794	180,67526	252,044145
12	0,78460623	0,04364465	0,00233155	0,00047488	15,0126275	3,05768486	0,07597885	0,21221066	0,02442521	0,07523992	24,502904	74,5758115
13	0,26358219	0,03720916	0,00148738	8,1125E-05	9,58112007	0,52257428	0,05736774	0,04216445	0,01176494	0,00975564	11,876199	9,7905287
14	0,14030835	0,03732918	0,00169482	8,1638E-05	10,9162864	0,52582374	0,08243011	0,03333076	0,01926245	0,00938085	19,372779	9,3451482
15	0,93447942	0,0512006	0,00066225	0,00051802	4,26772518	3,33823485	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16	0,00812075	0,02984018	0,00172832	6,0282E-05	11,1318814	0,38826699	0,13784215	0,02104974	0,03284798	0,00687238	32,8172	6,75617241
17	0,83069149	0,0465316	0,00154298	0,00042607	9,93904291	2,74453266	0,11887715	0,2785148	0,0252907	0,06833355	25,360393	67,6732248
18	0,08104233	0,02983091	0,00187901	7,2699E-05	12,1015107	0,46820691	0,15079334	0,02283924	0,03906722	0,0081283	38,912939	7,94302658

208 corrected data. SAMPLE: PEL-5

Spot	232/238 corr	+/-	f8	+/-	6/38-8true	+/-	Age6/38	+/-	207/206-8	+/-	7/35-8	+/-	7/35-6/38 correl
1	0,00059594	3,8568E-05	0,94190908	0,04577876	0,00274671	0,00216416	17,6821883	13,9319452	nd	nd	nd	nd	nd
2	0,00011459	1,7294E-05	0,9416348	0,04572135	0,00447849	0,00350771	28,8057623	22,5616827	nd	nd	nd	nd	nd
3	0,00012564	1,669E-05	0,82403415	0,04015992	0,00513937	0,00117174	33,0456376	7,53416314	0,19748668	0,00417971	0,1399422	0,0610575	0,81811277
4	0,01066479	0,00034812	0,86052726	0,04476481	0,00082948	0,00026342	5,34495113	1,69739317	0,36700297	0,00422673	0,0419736	0,0160386	0,81716262
5	0,0002831	2,4774E-05	0,98976792	0,04827943	0,00022731	0,00107248	1,46519868	6,91286798	nd	nd	nd	nd	nd
6	7,397E-05	1,17E-05	0,94401358	0,0460614	0,00106303	0,00087417	6,84908163	5,63226812	nd	nd	nd	nd	nd
7	0,00623377	0,00025508	0,88145554	0,04633646	0,00060243	0,00023306	3,88232945	1,50196366	0,33304942	0,00426676	0,027664	0,0138651	0,83370283
8	9,1802E-05	1,3701E-05	0,88743055	0,04318801	0,00365499	0,00140142	23,5186176	9,01763321	0,11693024	0,00428092	0,058927	0,0593217	0,85031995
9	5,8674E-05	9,451E-06	0,02049292	0,00199184	0,00186124	2,3793E-05	11,9871921	0,15323725	0,04869162	0,00325622	0,0124956	0,0008282	0,84962021
10	1,4173E-05	5,9594E-06	0,21924837	0,01236056	0,00148531	2,7609E-05	9,56782757	0,17785019	0,05395842	0,0040503	0,0110504	0,0003375	0,82539653
11	0,00016848	1,7926E-05	0,93641145	0,04552305	0,00241669	0,00172964	15,5601629	11,136531	nd	nd	nd	nd	nd
12	0,00011407	1,4706E-05	0,72239032	0,03550438	0,00300501	0,00038403	19,3424844	2,47191135	0,24621974	0,00411391	0,1020164	0,021322	0,82344773
13	0,00022641	1,9804E-05	0,24250107	0,01329834	0,00152995	3,3188E-05	9,85518523	0,21378306	0,07902587	0,00417463	0,0166705	0,0006193	0,8480189
14	8,9733E-06	5,5626E-06	0,17283546	0,00996456	0,0016307	3,1849E-05	10,5035964	0,20514435	0,05281273	0,00382303	0,0118745	0,0001641	0,85948111
15	4,5629E-05	9,5643E-06	0,80517903	0,03957533	0,00196916	0,000399	12,6815096	2,56957078	0,04906771	0,00416232	0,0133222	0,0113325	0,81815348
16	0,00019507	1,8914E-05	0,10179822	0,00658466	0,00156509	2,5158E-05	10,0813588	0,16205209	0,06506987	0,00494231	0,0140418	0,0010425	0,80064251
17	0,0001729	1,8639E-05	0,86127013	0,0423365	0,00126431	0,00038551	8,14509603	2,48359282	nd	nd	nd	nd	nd
18	9,6774E-07	3,8102E-06	0,198991	0,01114188	0,00163784	3,5933E-05	10,549546	0,23145054	0,04995548	0,00394787	0,0112812	0,0003463	0,85651442

Spot	7/35-8 age	+/-
1	nd	nd
2	nd	nd
3	132,992373	54,3858676
4	41,749127	15,6292959
5	nd	nd
6	nd	nd
7	27,708039	13,6994558
8	58,1368859	56,8823439
9	12,6092476	0,83055482
10	11,1588467	0,3389796
11	nd	nd
12	98,6359097	19,645817
13	16,7874217	0,61846595
14	11,9860935	0,16465673
15	13,437857	11,355577
16	14,1585956	1,04389331
17	nd	nd
18	11,3906108	0,34774177

## Uncorrected SHRIMP data. Sample: UB-2

Spot	238cps	+/-	U (ppm)	204Pb/206Pb	+/-	207Pb/206Pb	+/-	208Pb/206Pb	+/-
1	10325,2933	20,3227667	58,3696166	0,02312412	0,0025878	0,37511798	0,01003586	0,88780085	0,02241607
2	12142,9533	22,039148	68,6449777	0,01573034	0,00252173	0,25387016	0,00811537	0,58252185	0,01751186
3	13861,46	23,5469998	78,359818	0,01598402	0,00199083	0,26373626	0,00735507	0,57332667	0,01544783
4	13609,4067	23,3319057	76,9349426	0,0175622	0,00204292	0,27744094	0,00774684	0,61708133	0,01654839
5	12932	22,7439135	73,1055146	0,01684061	0,00246732	0,35169592	0,00969151	0,7186907	0,01953951
6	14481,6	24,0679815	81,8655134	0,00958386	0,00199174	0,16021438	0,0061769	0,28751576	0,01147403
7	14743,7467	24,2848558	83,3474472	0,01965745	0,00222759	0,2795835	0,00755219	0,62611911	0,01615028
8	12975,78	22,7823587	73,353006	0,00848485	0,00231257	0,15318182	0,00666631	0,27272727	0,01225377
9	12078,82	21,9808007	68,2824274	0,01137441	0,00233063	0,20260664	0,00791372	0,42511848	0,01616014
10	10465,9733	20,460744	59,1648907	0,00548292	0,00242548	0,17134121	0,00835455	0,35132855	0,01670962
11	12236,18	22,1235591	69,1719947	0,00510856	0,00180801	0,21896552	0,00748336	0,39693487	0,01396717
12	12481,36	22,344085	70,5580146	0,0188383	0,00258173	0,25902669	0,00836254	0,59340659	0,01810127
13	12991,98	22,7965348	73,4445858	0,01022495	0,00213403	0,21450482	0,00786488	0,41542507	0,01531819
14	17866,5	26,7331779	101,000594	0,02127108	0,0017665	0,39552529	0,00768623	0,87490272	0,01643489
15	13049,88	22,8473368	73,7718986	0,02044888	0,00272827	0,37930175	0,01044512	0,83977556	0,02223452
16	15188,3067	24,648258	85,8605764	0,00930109	0,00211477	0,18861281	0,00698904	0,35942067	0,01342865
17	15868,68	25,1942269	89,7067752	0,00674433	0,00179145	0,15703556	0,00668432	0,24463519	0,01150291
18	16449,02	25,6508012	92,9874784	0,02360957	0,00206919	0,39371732	0,00847451	0,87941689	0,01823399
19	12897,2533	22,7133245	72,9090892	0,0186434	0,00224182	0,33939905	0,00863589	0,77776676	0,01880685
		media	76,3599558						

Activity ratios. SAMPLE: UB-Z

com Pb uncorrected

Spot	230/238act	+/-	234/238act	+/-	30/8-4/8 correl	6/38-unc	+/-
1	1,12268141	0,16599986	1,35641188	0,13707019	0,09388421	0,00268546	4,9447E-05
2	0,8295905	0,14980944	0,99290343	0,1174041	0,16343035	0,00210042	5,0556E-05
3	0,77263878	0,12173055	0,87859184	0,09545117	0,08913152	0,00227257	5,8773E-05
4	0,97703582	0,13530689	1,13647705	0,10475925	0,04169304	0,00218268	6,4397E-05
5	1,06862364	0,15669709	0,90406921	0,10820923	0,15048034	0,00224858	3,8751E-05
6	1,00651235	0,13428638	0,95870379	0,09880425	0,09691896	0,00176048	3,8719E-05
7	0,91386591	0,14055071	0,76819457	0,09087053	0,10888569	0,00212643	7,2512E-05
8	0,98015863	0,14430803	0,92917574	0,10661256	0,13388076	0,0016974	3,0752E-05
9	0,76429169	0,12822574	1,03850564	0,11092447	0,09952486	0,00173167	3,3308E-05
10	0,99340833	0,16195027	1,15199797	0,12695749	0,10609376	0,00157865	3,6597E-05
11	1,08523921	0,15557501	0,99529148	0,11349496	0,12925265	0,00209429	3,9503E-05
12	0,94046949	0,14103573	0,93671067	0,10690015	0,11781745	0,00203674	3,4929E-05
13	0,85406685	0,12897495	1,01238233	0,10523688	0,0884909	0,00169925	3,7894E-05
14	1,12837745	0,12067981	0,96111592	0,08596388	0,06417734	0,00296049	3,821E-05
15	0,79948206	0,14401519	0,95189664	0,1096426	0,16048534	0,00215105	4,2605E-05
16	0,8810417	0,12419012	1,01833461	0,09984174	0,11235843	0,00163814	2,9163E-05
17	1,05188886	0,12474945	0,89025276	0,08683961	0,05261729	0,00143443	2,9613E-05
18	1,03780086	0,12505106	0,83663216	0,08475069	0,07017561	0,00245035	5,2226E-05
19	0,93675704	0,1591001	0,8781766	0,10558458	0,12211348	0,00234685	9,0995E-05

204 corrected data. SAMPLE: UB-Z

Spot f4	+/-	6/38-4true	+/-	Age6/38	+/-	207/206-4	+/-	7/55-4	+/-	7/55-6/38 corr	7/35-4 age	+/-
1	0,43246896	0,05245132	0,00152408	9,81738207	0,94566102	0,02422232	0,08148366	0,00509009	0,01755365	0,8815074	5,1552795	17,7334126
2	0,29418996	0,04912648	0,0014825	9,54972844	0,72079477	0,0113983	0,05987739	0,00232989	0,01239962	0,9125099	2,3629813	12,561095
3	0,29893428	0,03976957	0,00159322	10,2623933	0,65529372	0,01989368	0,04973538	0,00437011	0,01116545	0,8630165	4,4276707	11,2878842
4	0,32844959	0,04117762	0,00146578	9,44211294	0,65741884	0,00445009	0,05506475	0,00089937	0,01118233	0,857363	0,9127966	11,3441473
5	0,31495431	0,04843667	0,00154038	9,00011497	0,74059767	0,1292178	0,05401022	0,02744427	0,01319643	0,8648186	27,490919	13,0415183
6	0,17923805	0,03818068	0,00144494	9,30793297	0,49195102	0,01272361	0,03938873	0,0025349	0,00796495	0,8798772	2,5706349	8,06703071
7	0,3676352	0,04506727	0,00134468	8,6625548	0,6984655	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
8	0,15868428	0,04388171	0,00142805	9,19921781	0,52242691	0,02446791	0,04293053	0,00481771	0,00869819	0,8993045	4,8800753	8,78964648
9	0,21272503	0,04470793	0,0013633	8,78242105	0,54204176	0,03156914	0,04725303	0,00593412	0,00920665	0,8900311	6,007593	9,29312979
10	0,10254196	0,04561419	0,00141677	9,12663143	0,52360334	0,09544418	0,03819269	0,01864449	0,00834925	0,8505209	18,756979	8,32251846
11	0,09554062	0,03410726	0,0018942	12,199259	0,52791805	0,15382866	0,02673294	0,04017582	0,00844619	0,8721369	39,995694	8,24487244
12	0,3523154	0,05101626	0,00131917	8,49829076	0,70243887	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
13	0,19122777	0,04089996	0,00137431	8,85327969	0,50309884	0,0676518	0,04046938	0,01281932	0,00830324	0,8818567	12,933791	8,32425928
14	0,39781329	0,03791321	0,00178277	11,482246	0,75393954	0,10480555	0,05374955	0,02576209	0,01454526	0,8101508	25,827116	14,3980815
15	0,38243647	0,05406675	0,00132841	8,55778426	0,78600689	0,09673148	0,06995656	0,01771742	0,01416787	0,8500422	17,83246	14,1353755
16	0,17394968	0,04037819	0,00135319	8,71729927	0,46649695	0,05237024	0,03942171	0,0097711	0,00781763	0,8916731	9,873247	7,86107867
17	0,12613295	0,03401889	0,0012535	8,07555012	0,36601914	0,05909237	0,03122969	0,01021312	0,00576259	0,8038134	10,317635	5,79207733
18	0,44154798	0,04386049	0,0013684	8,81524729	0,73168262	0,04433653	0,07028437	0,0083652	0,01385196	0,8581563	8,4585513	13,948363
19	0,3486702	0,04498452	0,00152857	9,84627331	0,79528801	0,0737725	0,05736541	0,01554824	0,01316833	0,870968	15,665942	13,1661884

208 corrected data. SAMPLE: UB-Z

Spot	232/238 corr	+/-	f8	+/-	6/38-8true	+/-	Age6/38	+/-	207/206-8	+/-	7/35-8	+/-	7/35-6/38 correl
1	0,00218907	8,6783E-05	0,42973497	0,0234794	0,00153142	6,2689E-05	9,86463961	0,40381276	0,02811227	0,00483662	0,005936	0,0010939	0,88150744
2	0,00288227	0,00014694	0,28177318	0,01607287	0,00150858	4,4763E-05	9,71760303	0,28834468	0,02564719	0,00987739	0,0053347	0,0004123	0,91250987
3	0,00131428	8,2233E-05	0,27749337	0,01538299	0,00164195	5,1073E-05	10,5759939	0,32896889	0,04410036	0,00973538	0,009984	0,0006313	0,86301653
4	0,00772883	0,00050172	0,29799073	0,0165262	0,00153226	5,4082E-05	9,8700419	0,34836781	0,04051211	0,00506475	0,0085589	0,0006381	0,85736301
5	0,00128886	5,2589E-05	0,34790443	0,01932684	0,00146629	4,4439E-05	9,44538913	0,28626027	0,0935246	0,00401022	0,0189081	0,0010852	0,86481858
6	0,00103041	5,4072E-05	0,13909581	0,00873328	0,00151561	3,4014E-05	9,76282256	0,21910372	0,0510927	0,00498367	0,0106769	0,0010052	0,87987717
7	2,7588E-05	6,4857E-06	0,30320241	0,01663605	0,00148169	5,8556E-05	9,54454503	0,37719568	0,03764014	0,0045383	0,0076897	0,0006599	0,89877173
8	0,00109208	4,4112E-05	0,1319249	0,00872082	0,00147347	2,6951E-05	9,49159822	0,17361169	0,04947195	0,00623667	0,0100508	0,0012154	0,89930449
9	0,00490302	0,00013573	0,20526669	0,01266073	0,00137622	2,945E-05	8,8655652	0,18971744	0,03911474	0,00516129	0,0074221	0,0009542	0,89003105
10	0,00411005	0,00014552	0,16960777	0,01153722	0,0013109	3,0855E-05	8,44505734	0,19877171	0,03566623	0,00836081	0,0064465	0,0014731	0,85052094
11	0,00476759	0,00015391	0,19162503	0,01149153	0,00169297	3,5278E-05	10,9043774	0,22722224	0,07279251	0,00356112	0,0169917	0,0007587	0,87213691
12	0,01001544	0,00021758	0,28622599	0,01642683	0,0014537	3,5914E-05	9,36437794	0,23135067	0,0277803	0,00443057	0,0055682	0,0003981	0,81856668
13	0,00863556	0,00033526	0,20010751	0,0122201	0,00135922	3,2787E-05	8,75614306	0,21121518	0,05912668	0,00459243	0,0110809	0,0008172	0,88185667
14	0,01209967	0,0002571	0,42260268	0,02199924	0,00170938	6,457E-05	11,0099756	0,41588763	0,07343036	0,00547678	0,0173068	0,0019361	0,81015081
15	0,00698544	0,00024056	0,40603014	0,02244181	0,00127766	4,9038E-05	8,23104742	0,31591635	0,06738214	0,00532397	0,0118703	0,0011812	0,85004224
16	0,00287468	8,4783E-05	0,17368672	0,01063644	0,00135362	2,5989E-05	8,72007246	0,16742393	0,05261949	0,00461376	0,0098207	0,0008214	0,89167306
17	0,00176119	6,9411E-05	0,11822755	0,00799021	0,00126484	2,6075E-05	8,148555903	0,16798654	0,06605402	0,00644115	0,0115196	0,0010631	0,80381335
18	0,00436171	0,00020208	0,42548071	0,02243186	0,00140777	5,8767E-05	9,0686932	0,37857237	0,06646537	0,00550421	0,0129012	0,0015319	0,85815634
19	0,00276121	0,00025205	0,37637654	0,02038392	0,00146355	7,0639E-05	9,42773746	0,45503757	0,03992603	0,00507081	0,0080568	0,0009964	0,87096803

Spot 7/35-8 age

Spot	7/35-8 age	+/-
1	6,00947596	1,10419987
2	5,40235818	0,41640423
3	10,0872677	0,63468782
4	8,65361234	0,64244615
5	19,0196737	1,08143923
6	10,7837064	1,0099015
7	7,77815383	0,66491728
8	10,1544811	1,22185464
9	7,50847666	0,96178531
10	6,52470895	1,48622991
11	17,1081903	0,75745439
12	5,63816829	0,40201198
13	11,1894611	0,82071836
14	17,4226675	1,93240841
15	11,9818869	1,18528723
16	9,92315195	0,82593017
17	11,6299559	1,067201
18	13,0158373	1,53560502
19	8,14799042	1,00362577